

Comte de Sallou
Président de la Chambre d'Agriculture
et de Commerce &c

hommage des respectueux
hommage

GUIDA

ALL'

ANALISI CHIMICA QUALITATIVA

DEL

D. REMIGIO FRESENIUS

PRIMA VERSIONE ITALIANA

SULLA TERZA EDIZIONE TEDESCA DEL 1844

per cura di

A. SOBRERO

Dottore in Med. e Chir., Socio dell'Accad. R. delle Scienze ecc.
applicato alla scuola di Chimica gen. nella R. Università di Torino



TORINO

Presso G. POMBA e C. Editori-Libraii

1845.

GUIDA
ALLA
ANALISI CHIMICA QUALITATIVA

OPERA SCRITTA
AD USO DEI PRINCIPANTI

DI D. RENIGIO PRESENTI.

PROFESSORE PRIVATO DI CHIMICA E ALCANTARATO
NEL LABORATORIO CHIMICO DELLA UNIVERSITÀ DI TORINO

GUIDA

ALL'ANALISI CHIMICA QUALITATIVA



THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
OF GREAT BRITAIN AND IRELAND
VOLUME 31. PART 1. 1901.
LONDON: PUBLISHED BY THE
INSTITUTE, 21, BEDFORD SQUARE, W.C.
1901.

GUIDE

THE JOURNAL OF THE

ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
OF GREAT BRITAIN AND IRELAND
VOLUME 31. PART 1. 1901.
LONDON: PUBLISHED BY THE
INSTITUTE, 21, BEDFORD SQUARE, W.C.
1901.

GUIDA

ALL'

ANALISI CHIMICA QUALITATIVA

OPERA SCRITTA

AD USO DEI PRINCIPIANTI

DAL

D. REMIGIO FRESENIUS

PROFESSORE PRIVATO DI CHIMICA ED ASSISTENTE
NEL LABORATORIO CHIMICO DELL'UNIVERSITÀ DI GIESSEN

CON UNA PREFAZIONE

DEL

D. GIUSTO LIEBIG

PRIMA VERSIONE ITALIANA

SULLA TERZA EDIZIONE TEDESCA DEL 1844

PER CURA DI

A. SOBRERO

DOTT. IN MED. E CHIR., SOCIO DELL'ACCAD. R. DELLE SCIENZE ECC.,
APPLICATO ALLA SCUOLA DI CHIMICA GENERALE NELLA R. UNIVERSITÀ DI TORINO

Con incisioni in legno,
note ed addizioni del Traduttore.



TORINO 1845.

PRESSO GIUSEPPE POMBA E COMPAGNIA

EDITORI - LIBBRAI

GUIDA

ALL

ANALISI CHIMICA QUALITATIVA

OPERA SCRITTA

AD USO DEI PRINCIPALISTI

DEL

D. BENIGNO FRESNIGIO

PROFESSORE PIAVATO DI CHIMICA ED ASSISTENTE
NEL LABORATORIO CHIMICO DELL'UNIVERSITÀ DI GENOVA

CON UNA PREFAZIONE

Quest'opera è posta sotto la tutela delle leggi
concernenti la proprietà letteraria.

PRIMA VERSIONE ITALIANA

SULLA TERZA EDIZIONE TEDESCA DEL 1884

PER CURA DI

A. SOBRERO

NOTA. IN QUESTA EDIZIONE ITALIANA, IL DOTT. SOBRERO
HA AVUTO A CURA DI ADATTARE ALLA NOSTRA LINGUA E METODOLOGIA
LA TERZA EDIZIONE TEDESCA DELL'OPERA DEL DOTT. FRESNIGIO.

Con incisioni in legno

note in aggiunta del Traduttore



TIPOGRAFIA ZECCHI E BONA,

Con permesso.

Genova - 1884

AGLI ALLIEVI DELLA SCUOLA DI CHIMICA
DELLA R. UNIVERSITÀ DI TORINO.

GLI EDITORI

LA TRAPIZZONE

Sempre intenti a promuovere con ogni nostro potere l'incremento delle buone lettere e delle scienze nel nostro paese, ci siamo già più fiate fatti editori di traduzioni di opere straniere, ogni qual volta queste per la loro importanza e pel loro merito scientifico ci sembravano appartenere a quel genere che più si conveniva all'ottenimento dello scopo cui tenemmo sempre di mira nelle nostre pubblicazioni. Noi crediamo che l'amor di patria s'allontanerebbe dalla sua meta quando ci distogliesse dall'attingere da fonti remote quelle dottrine che giovar possono ad accrescere il patrimonio delle buone ed utili cognizioni presso di noi.

Egli è per questo che di buon animo ci siamo incaricati della pubblicazione della presente operetta che il dott. Sobrero, mosso dal desiderio di giovare a coloro che si dedicano agli studi chimici, voltò in lingua italiana ed arricchì di note ed addizioni.

Del valore scientifico di questo lavoro non faremo parola, perciocchè ci toccherebbe ripetere le ragioni esposte dal traduttore nella sua Prefazione; ci limiteremo soltanto a dire che dal canto nostro abbiamo cercato di rendere questa edizione, per quanto era possibile, nitida ed accurata.

GLI EDITORI

Sempre intesi a promuovere con ogni nostro potere l'interesse della buona letteratura e della scienza nel nostro paese, ci siamo già più volte fatti editori di traduzioni di opere straniere, ogni qual volta queste per la loro importanza e per loro merito scientifico ci sembravano appartenere a quel genere che più si conviene all'ottenimento dello scopo cui teniamo sempre di mira nelle nostre pubblicazioni. Noi crediamo che l'amor di patria s'allontanerebbe dalla sua meta quando si distolgere dall'ottimare da fonti rindate quelle dottrine che giovar possono ad arricchire il patrimonio della buona ed utile cognizione presso di noi.

Egli è per questo che di buon animo ci siamo incaricati della pubblicazione della presente opera che il dott. Sobrero, messo dal desiderio di giovare a coloro che si dedicano agli studi chimici, volò in lingua italiana ed arricchì di note ed addizioni. Del valore scientifico di questo lavoro non faremo parola, perocchè ci toccherebbe ripetere le ragioni esposte dal traduttore nella sua Prefazione; ci limiteremo soltanto a dire che dal canto nostro abbiamo cercato di rendere questa edizione, per quanto era possibile, nitida ed accurata.

AGLI ALLIEVI DELLA SCUOLA DI CHIMICA

DELLA R. UNIVERSITÀ DI TORINO

IL TRADUTTORE

L'opera di cui io vi dedico la traduzione è lavoro di un mio amico, il dott. Remigio Fresenius. Assistente da più anni dell'illustre professore il sig. Giusto Liebig, ed incaricato dell'istruzione pratica nell'analisi chimica in cui si esercitano gli alunni dell'università di Giessen, egli pose nel comporla ogni sollecitudine perchè essa fosse un complesso di tutte le cognizioni e di tutti i precetti necessari per giungere, per via di analisi, a riconoscere la composizione di qualsivoglia tra le sostanze che più spesso s'incontrano nella farmacia, nelle arti, nella natura. Non è a dire con quanto ardore egli si applicasse a questo lavoro, sia perchè naturalmente inclinato a pazienti ed esatte ricerche analitiche, sia perchè allettato dalla speranza che egli avrebbe per tal modo procurato un grandissimo vantaggio ai giovani affidati alle sue cure. L'esperienza ha coronato di felicissimo successo le speranze dell'autore: l'opera sua si stampava per la prima volta nel 1841: il prof. Liebig vi poneva in fronte una breve ma significativa prefazione, che ho creduto conveniente di riprodurre siccome forte argomento della bontà dell'opera: alla prima succedeva una seconda edizione nel 1842, e finalmente una terza se ne fece nello scorso 1844: le quali

successive ristampe dimostrano che essa è generalmente apprezzata, e che molti ne ritraggono vantaggio.

Commendevole per lo scopo che si propone, l'opera del dott. Fresenius si raccomanda pel piano su cui essa fu concepita, e per l'ordine e la chiarezza che la distinguono: ciò che vi si contiene è il frutto del paziente sperimentare dei molti chimici che si occuparono di analisi, e fu confermato dall'esperienza quotidiana degli alunni della scuola di Giessen, i quali colla scorta dell'opera stessa si dirigono nei lavori analitici: molti precetti sono frutto dell'esperienza propria dell'autore, il quale è omai conosciuto come uno dei più sollerti cultori dell'analisi chimica, ed è autore di molte memorie di gran pregio. Si vedrà come egli, dalla riunione dei fatti e dei precetti suoi e d'altrui, riuscisse ad immaginare una via da seguirsi nelle analisi qualitative, per la quale fosse facile il giungere quasi senza il soccorso di un maestro a riconoscere la composizione di corpi anche assai complicati: il che è merito tutto proprio dell'autore, e suppone ingegno, perspicacia e forza di mente nell'abbracciare un complesso di fatti, coordinarli e dirigerli ad un fine determinato.

Congiunto per vincolo d'amicizia all'autore, io ebbi da lui i fogli di quest'ultima edizione a misura che essi si pubblicavano in Germania, e di questa cortesia io lo ringrazio. Con quanta diligenza io procurassi di volgere il testo nella nostra lingua, io nol dirò, perciocchè non credo aver fatto in ciò più del debito mio: sibbene io spero che l'autore non mi vorrà fare un rimprovero, perchè in alcuni passi io mi sia permesso di tradurre alquanto liberamente: tanta è la differenza che passa tra la lingua tedesca e la nostra, che fui costretto in più luoghi ad esprimere con frasi ciò che l'autore avea ristretto, secondo il genio della sua lingua, in una parola: la qual cosa accade

sempre a coloro i quali, in simili lavori, vogliono conservare tutto il pensiero dello scrittore, e con esso la chiarezza, ed accordar l'uno e l'altra coll'indole della lingua italiana.

Egli è pure per amore di chiarezza che io mi feci lecito di aggiungere al testo alcune annotazioni: coloro i quali vi rinvenissero cose già a loro note, pensino che le opere elementari debbono essere piane ed accessibili a tutti.

Ho creduto conveniente il porre in fine dell'opera una breve esposizione della teoria degli equivalenti, ed una tavola dei corpi semplici, e dei simboli e numeri che loro corrispondono; e ciò feci perchè i principianti comprendano qual valore essi debbano dare alle formole delle quali si è servito l'autore. Il linguaggio chimico per formole è linguaggio di convenzione, e quando si fissi il valore di ciascun simbolo, sarà facile il comprenderlo, e salire col suo mezzo ad un'idea esatta della composizione di un corpo anche complicato.

Nel presentarvi quest'operetta io credo opportuno d'invitarvi a non leggerla soltanto, ma ad accompagnarne la lettura col lavoro vostro pratico. Tutti i libri e trattati di analisi sono in ciò congeneri, chè colla semplice lettura poco giovamento se ne può ricavare: il gran numero dei fatti che vi sono raccolti, e che ordinati convenientemente formano il materiale dei procedimenti analitici, generano nella mente confusione, e non restano impressi nella memoria se non si accompagnano nella loro successione col fatto della loro produzione: tutti i nostri sensi debbono in tale studio essere chiamati in soccorso della memoria, e la loro opera riunita ci porta alla piena conoscenza dei corpi, e delle loro reazioni, e ce ne dà un pieno possesso. Lo studio della chimica analitica senza lavoro pratico, si può paragonare a quello dell'anatomia senza cadaveri, o dell'architettura senza l'uso del disegnare. — Egli è solo coll'operare che si giunge

ad acquistare l'attitudine alle manipolazioni chimiche analitiche, le quali, se bene eseguite, conducono a risultati giusti ed utili all'avanzamento della scienza; se male, guidano a giudizi erronei. Facil cosa è il comprendere un procedimento analitico, ma dal comprenderlo all'eseguirlo corre un gran tratto: e lo sanno per prova coloro i quali si pongono per la prima volta all'opera; egli è allora che si scorge quanta frequenza nel maneggio degli strumenti e dei reagenti, e quanta abitudine nell'apprezzare i fenomeni si richiegga per giungere a risultamenti positivi, i quali non lascino più campo ad ambiguità ed incertezza: il lavoro pratico è la pietra del paragone che distingue il vero chimico da chi non è tale.

Le quali cose io non esitai punto a dirvi, a voi, i quali usciti dalle scuole avrete spesso, o per vostra utilità o perchè incaricati dalle autorità, occasione di dover sottoporre ad esami analitici o preparati farmaceutici, o prodotti commerciali, o composti naturali; a voi, ai quali chiamati in giudizio, toccherà forse di dover pronunciare in fatto di veneficio, sicchè dal vostro detto dipenderà la vita o la morte di uno dei vostri simili: l'interesse e l'umanità debbono essere sufficienti motivi per ispirarvi a studi accurati di analisi chimica.

Non vi sgomentino le difficoltà: l'analisi qualitativa non richiede, nè una farragine di strumenti, nè macchine di gran costo, nè un ampio laboratorio, nè forni di grossa mole, nè altri simili mezzi materiali: quando voi possediate in un angolo della vostra camera, o del vostro laboratorio farmaceutico una serie di buoni reagenti, alcuni tubi di vetro, una lampada, un cannello, alcune piccole capsule e piccoli crogiuoli, e altre cose simili che troverete descritte nell'opera stessa che vi presento, sarete armati di tutto punto per eseguire il maggior numero dei saggi analitici più importanti. Neppure dovete aver timore

che questo studio pratico troppo vi tolga del vostro tempo, essendochè siffatte ricerche sono di tal natura, che senza difficoltà possono interrompersi e riprendersi a tempo opportuno.

Lo studio dell'analisi qualitativa vi aprirà la via a quello dell'analisi quantitativa: è questa lo scopo finale a cui devono tendere le mire del chimico: per essa soltanto è dato di riconoscere esattamente la composizione dei corpi, le relazioni di peso dei loro componenti, ed ascendere quindi a stabilire le leggi che reggono le combinazioni chimiche. Egli è per mezzo dell'analisi quantitativa che tanto si estese la mineralogia: i metodi di determinazione del carbonio, dell'idrogeno, del nitrogene nelle sostanze organiche, hanno schiuso il vastissimo campo delle ricerche di chimica organica, e l'arricchirono di così numerosi e stupendi fatti, che essa è omai diventata gigante, ed ha esteso il suo impero sull'agricoltura, sulla fisiologia vegetale ed animale e sulla patologia. I quali progressi della scienza invano si sarebbero sperati, forse non si sarebbero nè anche creduti possibili, se i chimici, colla bilancia alla mano, non avessero determinato con esattezza i rapporti che mutuamente conservano gli elementi nel combinarsi. — Nè minori sono i servigi che l'analisi chimica ha resi alle arti: lo studio della composizione delle materie prime che la natura fornisce, fece scorgere quali ne siano i componenti, i quali colle loro reazioni danno origine ai prodotti chimici; quindi esso guidò a miglior impiego di tali materie, a regolarne le proporzioni, a semplificare le operazioni e ad ottenere ottimi risultati con economia di tempo e di danaro. L'analisi chimica dimostra quanta materia utile contenga un prodotto chimico impuro, ma che anche tale si può impiegare nelle arti: infine col suo mezzo si rettificano gli antichi procedimenti, se ne inventano dei nuovi, sicchè l'industria chimica progredisce ogni dì, e diventa cosa quasi maravigliosa.

L'importanza pertanto degli studii analitici è oramai riconosciuta appo tutte le colte nazioni: quindi dappertutto sorgono laboratorii privati nei quali chimici rinomati si occupano di ricerche analitiche, e vi esercitano alunni: e molti sono eziandio gli istituti pubblici nei quali gli alunni, oltre il verbale insegnamento corroborato da sperimenti, trovano opportunità di esercitarsi praticamente nell'analisi, sia che essi si destinino all'esercizio della farmacia, sia che intendano applicarsi a speculazioni industriali. Tale è il laboratorio dell'università di Giessen diretto dal prof. Liebig (1), tale sarà quello che si sta dispo-

(1) Allievo io pure del prof. Liebig, e per mia propria esperienza conoscendo di quanto vantaggio sia l'insegnamento pratico che gli alunni dell'università di Giessen ricevono nel suo laboratorio, non esito punto a porre qui in nota alcuni cenni intorno a questo stabilimento: il solo per lungo tempo nel suo genere, e quello che servì di modello agli altri che si vanno ordinando in Francia ed in Inghilterra

Il laboratorio chimico di Giessen ebbe, come quasi tutte le più grandi opere dell'ingegno umano, umili cominciamenti: in sul principiare dell'anno 1825 esso era semplicemente il laboratorio dell'università in cui il prof. Liebig si applicava alle sue dotte ricerche; egli vi riuniva due alunni, i quali con esso lui lavoravano; nè maggior numero di persone potevano comportare l'angustia dello spazio e la ristrettezza dei mezzi dei quali poteva disporre il laboratorio. Si scorse tosto il vantaggio che la scienza ne avrebbe provato, se più ampio locale e più abbondanti sussidii si fossero consecrati ad un insegnamento chimico pratico, la cui importanza chiara d'altronde si dimostrava per le sollecitazioni degli alunni, i quali anelavano a tal genere di istruzione. A grado a grado si sopperì dal governo a questa doppia esigenza: il numero degli alunni crebbe anche esso, al che conferiva potentemente la fama del prof. Liebig, già fin d'allora collocato pei suoi lavori tra i primi chimici dell'Europa. — Nel 1839, ogni ingrandimento del primo locale divenuto impossibile, il governo ne fece costruire un nuovo, dietro un grandioso e ragionato disegno, nel luogo più salubre e più ameno della città, e tale che potesse soddisfare alle esigenze dell'insegnamento, il quale allora si ordinò nel modo che sto per dire, e che con poche modificazioni tale tuttora si conserva.

Il laboratorio di Giessen è destinato a dirigere i novelli chimici nelle applicazioni pratiche dei precetti attinti da essi o nella scuola chimica della stessa università, od in altra qualunque; esso ammette perciò indistintamente alunni nazionali e stranieri. Ricevuti questi nel laboratorio, vi incominciano la loro istruzione pratica coll'applicarsi ai lavori di analisi qualitativa; il dott. Fresenius ne ha special cura, ed è seguendo la scorta della sua ope-

nendo in Parigi sotto la direzione del mio ottimo maestro il prof. Pelouze, e tale sarà, siccome pare, quello che si sta ordinando in Londra.

Io non dubito punto che, persuasi voi stessi della necessità degli studi analitici, vorrete far buon viso a questo mio lavoro, e mi saprete buon grado della non lieve fatica che mi costò, ed a cui non mi spinse altro fine che quello di rendermi utile a voi. La scienza chimica co' suoi ritrovati ha già in gran parte cangiata la faccia di molti rami dell'umano sapere: essa può ancora fare passi grandissimi: il mondo delle cose non ancora cono-

retta che si guida questo primo esercizio, il quale dura ordinariamente quattro mesi: esso consiste nel riconoscere la composizione di miscugli, o composti di complicazione sempre crescente, fatti ad arte, e segnati da numeri d'ordine corrispondenti ai numeri di un registro in cui sta scritta la composizione di ciascun miscuglio, o composto: così i risultati delle operazioni analitiche eseguite dall'allunno si possono sottoporre ad esame critico, e riconoscersi se giusti od erronei. A questo esercizio succede quello della determinazione quantitativa di componenti di combinazioni inorganiche, come per esempio dell'acido e della base di un sale, la determinazione degli elementi delle specie mineralogiche, ecc. Finalmente gli alunni fanno passo ai metodi di determinazione degli elementi dei corpi organici, carbonio, idrogene, nitrogene; pel quale esercizio scelgonsi sostanze di composizione conosciuta, come alcool, zucchero, amido, ecc.; sicchè anche a loro riguardo i risultati si possono sottoporre ad esame critico. Egli è dopo questi molteplici esercizi pratici che gli alunni passano ad eseguire ricerche scientifiche su corpi non ancora conosciuti, ed in queste essi sono diretti dalle sollecite cure del professore Liebig, il quale è sempre liberalissimo di suggerimenti e consigli. — Il numero dei lavori originali usciti da quel laboratorio è grandissimo, come grande è il numero dei chimici, i quali di là usciti si distinsero per le loro ricerche, e si acquistavano fama ed onorato collocamento. Il grande concorso di alunni obbligò nello scorso anno alla costruzione di un nuovo laboratorio che fu destinato a raccogliere quelli che si occupano di analisi qualitativa, diretto attualmente dal dott. Will. Nello scorso anno, quando io mi trovava a Giessen, il numero degli alunni era di 45. Ve n'era di tutte le nazioni; alcuni destinavansi all'insegnamento, altri alla farmacia, molti alle arti chimiche. L'ardore per lo studio era in tutti grandissimo; l'emulazione nasceva dal confronto; essa però non sentì mai d'invidia: tutti erano concordi, siccome membri d'una stessa famiglia, raccolti sotto lo stesso tetto, sotto la direzione di un padre comune. In quest'anno il numero degli alunni del nuovo laboratorio fu di 48, quello degli alunni che si occupavano in ricerche scientifiche fu di 36 a 40. — Così

sciute è immenso; è d'uopo aggiungere nuovi fatti a quelli che già si conoscono per compiere il grande edificio della scienza e della filosofia chimica. Io sarei oltremodo contento se col volgere nella nostra lingua la presente opera avessi concorso a così nobile scopo.

Torino, novembre 1844.

l'opera del prof. Liebig va ogni giorno crescendo d'importanza, essa fu un beneficio per la sua patria non solo, ma per tutto il mondo, per aver concorso potentemente a spargere i lumi della scienza in ogni sua parte.

Io credo che il lettore avrà trovato interesse in questi pochi cenni, i quali per conto mio tanto più volenterosamente ho qui inseriti, in quanto che ho speranza che l'aver io fatto conoscere questa bellissima sua creazione torni gradito al mio venerato maestro il prof. Liebig, a cui godo di potere in questa occasione attestare la profonda e sincera riconoscenza che gli professo per la cortese accoglienza che egli mi fece nel suo laboratorio, e per la benevola assistenza di cui egli mi fu generosissimo.

AL SIG. DOTT.

CLAMOR MARQUART

FARMACISTA E PRESIDE DELL'ISTITUTO FARMACEUTICO

DI BONN

IN SEGNO DI RISPETTO E DI RICONOSKENZA

L'AUTORE



PREFAZIONE**DEL D. G. LIEBIG**

Il dott. Fresenius, a cui è affidata l'istruzione pratica degli alunni del laboratorio di questa università nell'analisi minerale, ha seguito nei due ora scorsi semestri il metodo da lui stesso descritto nella sua opera Guida all'analisi chimica qualitativa. Per quanto l'esperienza mi fece scorgere, questo metodo mi si dimostrò facile a comprendersi, semplice e vantaggioso, sicchè io posso raccomandare di seguirlo a tutti coloro, i quali vogliono istruirsi nei principii fondamentali dell'analisi minerale. Io reputo che quest'operetta contenga un'eccellente scuola preparatoria per chi ha in animo di disporsi allo studio dell'ottimo Manuale dell'analisi chimica del prof. Enrico Rose, e la stimo principalmente conveniente per l'istruzione dei principianti, specialmente pei farmacisti. Le molte nuove ricerche sperimentali fatte in questo laboratorio, hanno data opportunità al dott. Fresenius di arricchire il suo lavoro di molti metodi analitici nuovi e semplici, sicchè esso riuscirà accetto a quelli altresì i quali già possiedono altre opere più estese di analisi minerale.

Giessen il 6 agosto 1842.

PREFAZIONE DELL'AUTORE

ALLA TERZA EDIZIONE

Io mi rallegro meco stesso, che nuovamente e dopo un breve intervallo di tempo, mi sia stato possibile di migliorare d'assai la mia Guida all'analisi chimica qualitativa, che per la seconda volta io faceva pubblicare nell'anno ora scorso, e di presentarla così, quale la richiede lo stato presente della scienza: per la terza volta pertanto io offro al pubblico la mia operetta, colla speranza che, coi cangiamenti che v'introdussi e con le aggiunte che vi ho fatte, l'avrò resa di maggiore utilità, e così avrò corrisposto ai replicati inviti che a ciò fare mi spingevano.

Il buon accoglimento che quest'operetta ha ricevuto in patria e fuori, il giudizio che ne pronunciarono i conoscitori della scienza, la mia propria esperienza, mi hanno dimostrato, che il piano che le ha servito di fondamento corrisponde pienamente al suo scopo. (Io mi compiaccio di poter dire che essa venne già pubblicata in lingua inglese ed in lingua olandese, e che presto ne verrà pubblicata una traduzione francese ed una

italiana (1). Io non ebbi perciò ragione di apportarvi cambiamento veruno essenziale, sicchè nel porvi nuovamente la mano mi limitai a renderla più compiuta, e migliore in alcuni punti particolari: il che si scorgerà facilmente dando un colpo d'occhio alla parte che tratta della propedeutica dell'analisi qualitativa, ed a quella in cui è descritto l'andamento metodico dell'analisi, nelle quali più d'un capitolo venne compiutamente rifatto. Tra le addizioni accennerò quella che incomincia alla pag. 364, la quale riguarda il modo di rappresentare i risultati dell'analisi; colà si troveranno esposte le ragioni per le quali io ho creduta conveniente questa addizione. — In fine io mi permetterò ancora di osservare, che ad ogni reagente, come ad ogni composto che producesi dalla loro azione, io aggiunsi le formole chimiche; come pure ho più spesso che nelle prime edizioni dichiarate col mezzo delle formole le decomposizioni più intricate; il che feci tanto per secondare le sollecitazioni di molti, quanto per seguire il mio intimo convincimento, che col mezzo delle formole i procedimenti analitici prendono maggior chiarezza.

Come nella prima edizione, così in questa, io sono senza eccezione restato fedele al principio di non ammettere per vero che quanto mi fu dimostrato dalla mia propria esperienza.

Giessen, aprile 1844.

(1) L'autore faceva qui allusione alla presente traduzione, che io gli annunciava in principio dello scorso 1844. T.

PARTE PRIMA

PROPEDEUTICA

DELL'

ANALISI CHIMICA QUALITATIVA

DEFINIZIONE
DELL'
ANALISI CHIMICA QUALITATIVA

QUALI NE SIANO

LO SCOPO, LE UTILITÀ, IL SOGGETTO:

CONDIZIONI NECESSARIE
PER FARNE UNO STUDIO PROFITTEVOLE

La chimica è, come ognun sa, la scienza che ci fa conoscere le sostanze onde risulta la terra che abitiamo, la loro composizione, il modo di scomporle, e principalmente il loro modo di comportarsi reciprocamente. Una divisione speciale di questa scienza è chiamata chimica analitica, siccome quella che si propone per suo particolare scopo la decomposizione (l'analisi) dei corpi composti, e la determinazione dei loro componenti. Allorquando essa non riguarda che alla natura di questi, l'analisi è detta qualitativa; se poi cerca la loro quantità, essa prende il nome di analisi quantitativa. La prima si propone perciò di ottenere i corpi componenti una sostanza non ancora conosciuta, sotto forme già note, in modo che da queste si possa con sicurezza conchiudere della presenza di ciascuno di quelli. Due sono le condizioni che costituiscono il principal pregio de' suoi procedimenti: 1° essi debbono essere infallibili; 2° essi debbono condurre allo scopo colla maggior prontezza possibile. — L'analisi chimica quantitativa si propone per oggetto il rappresentare i corpi, riconosciuti presenti per mezzo dell'analisi qualitativa, sotto quelle forme che permettono di determinarne il

peso colla massima esattezza che ci è dato di conseguire. Come lo scopo, così i mezzi e le vie dell'una di queste divisioni dell'analisi chimica variano dai mezzi e dalle vie dell'altra : il loro studio deve per conseguenza essere distinto, e, come il richiede la loro natura, debbesi cominciar da quello dell'analisi qualitativa.

Così stabilito essendo in generale ch'è sia l'analisi qualitativa, e quale lo scopo a cui tende, è d'uopo dir qualche cosa delle nozioni preliminari che richiedonsi per applicarvisi, dell'importanza che essa ha considerata come parte della scienza chimica, della sfera degli oggetti su cui essa stende il suo dominio, dei vantaggi che essa arreca, infine delle basi principali che servono di fondamento al suo studio, e delle principali sue parti.

Per applicarsi all'analisi qualitativa è d'uopo possedere le nozioni degli elementi chimici dei corpi, delle loro più importanti combinazioni, dei principii fondamentali della chimica, come pure del modo con cui si spiegano le reazioni. D'uopo è pure che colui che ne imprende lo studio sia uso all'ordine, alla nettezza, e possegga una certa destrezza nel lavorare. A rendere profittevole lo studio dell'analisi qualitativa gioverà inoltre che l'alunno si abitui ad ascrivere a proprio errore nell'operare, od a trascuranza di qualche condizione necessaria alla manifestazione di un qualsiasi fenomeno, i risultamenti contraddittorii che gli accadesse per avventura di ottenere; la qual abitudine debbe essere fondata sulla convinzione che le leggi della natura non variano.

Quantunque l'analisi chimica si appoggi sulla *chimica generale*, senza la quale è impossibile qualunque pratico esercizio, essa debbe tuttavia a sua volta venir considerata come uno dei principali fondamenti sui quali si regge l'edificio di tutta la scienza, perciocchè essa è di quasi eguale im-

portanza per tutti i rami della chimica tanto pura che applicata, ed i soccorsi che essa presta alla medicina, alla farmacia, alla mineralogia, all'agricoltura razionale, alla tecnologia, sono così evidenti che non è d'uopo farne parola. Queste ragioni sarebbero sufficienti per indurre ad uno studio profondo ed operoso dell'analisi, quand'anche non ne nascesse verun diletto; il che però non avviene a chi vi si applica con amore e sollecitudine; perciocchè lo spirito umano anela sempre alla conoscenza del vero, esso si diletta nello sciogliere enigmi; e dove è che in maggior numero questi si presentino, ora più ora meno intricati, che nel campo dell'analisi? In egual modo che ogni enigma, ogni problema, di cui non ci è possibile trovare spiegazione, anche dopo lungo pensare, lascia lo spirito triste e scorato; così tristezza e scoramento si provano nelle ricerche chimiche quando non si è giunto allo scopo proposto, quando i risultati non portano il carattere della verità, e d'una assoluta certezza. Qui perciò, come in ogni altra disciplina, il mezzo sapere debbe considerarsi peggiore dell'ignoranza, ed ogni lavoro analitico che s'arresti alla superficie delle cose debbesi sfuggire.

Puossi intraprendere un'analisi qualitativa per due fini distinti: o per dimostrare la presenza o l'assenza d'un corpo in una sostanza, per esempio, del piombo nel vino; o per riconoscere tutti i componenti di una combinazione chimica o di un miscuglio. — Egli è naturale che qualunque corpo può essere il soggetto d'un'analisi chimica.

In questo opuscolo, noi non considereremo che quelle sostanze elementari e quelle combinazioni, le quali vengono usate nella farmacia, nelle arti e nei mestieri; esse sono le seguenti:

I. *Basi* (1).

Potassa — Soda — Ammoniaca — Barita — Stronziana — Calce — Magnesia — Allumina — Ossido cromatico — Ossido zincico — Ossido manganoso — Ossido cobaltico — Ossido niccolico — Ossido ferroso — Ossido ferrico — Ossido cadmico — Ossido piombico — Ossido bismutico — Ossido ramico — Ossido argentario — Ossido mercurioso — Ossido mercurico — Ossido platinico — Ossido aurico — Ossido stannoso — Ossido stannico — Ossido antimonico.

II. *Acidi*.

Acido solforico — Acido nitrico — Acido fosforico — Acido arsenioso — Acido arsenico — Acido borico — Acido carbonico — Acido cromatico — Acido clorico — Acido silicico — Acido ossalico — Acido tartarico — Acido racemico — Acido citrico — Acido ossalico — Acido benzoico — Acido succinico — Acido acetico — Acido formico.

III. *Corpi alogeni e metalloidi*.

Cloro — Iodio — Bromo — Cianogeno — Fluorio — Zolfo — Carbonio.

(1) Qualunque nomenclatura, purchè esprima la composizione dei corpi senza ambiguità, purchè sia sempre consentanea a se medesima, ed alle basi dalle quali essa muove, e purchè sia abbracciata da alcuni veri scienziati, se non da tutti, può tenersi per buona. Trovandoci nella libertà della scelta, abbiamo data la preferenza a quella di Berzelius, e ciò abbiamo fatto principalmente perchè così questa nostra traduzione si trova in armonia coll'opera pregevolissima del sig. Rose (*Traité pratique d'analyse chimique*), tradotto in lingua francese dal sig. Jourdan, e pubblicato nel 1832, e col minor lavoro che abbiamo reso di pubblica ragione insieme al nostro amico sig. C. Barreswil nel 1842. Quest'operetta, di cui pubblichiamo ora la traduzione, può, anzi debbe servire come d'introduzione ai due trattati che accennammo, e perciò deve avere con essi comune il linguaggio, il quale d'altronde pare omai diventare di un uso generale presso i chimici italiani.

T.

Lo studio dell'analisi qualitativa riposa principalmente su quattro punti cardinali: 1° sulla cognizione delle operazioni chimiche; 2° sulla cognizione dei reagenti e del loro uso; 3° sulla cognizione del modo in cui si comportano i corpi verso i reagenti; 4° infine sull'intelligenza dell'andamento sistematico proprio a ciascuna ricerca analitica.

Dal sin qui detto risulta che l'analisi chimica non richiede soltanto il *sapere*, ma in pari tempo l'*operare*; quindi è che a raggiungere il suo scopo, sarebbe in egual modo insufficiente, e l'opera dell'intelletto ed una semplice empirica manualità; che perciò è necessario che l'una vada di pari passo coll'altra, e la pratica si congiunga alla teoria.

SEZIONE PRIMA.

OPERAZIONI CHIMICHE.

§ 1.

Chiamansi operazioni chimiche le manualità col mezzo delle quali si eseguono i procedimenti chimici, e s'isolano gli edotti ed i prodotti ottenuti: queste manualità sono le stesse tanto per la sintesi che per l'analisi: esse sono però soggette ad alcune modificazioni in conseguenza dello scopo a cui esse si dirigono, come pure delle piccole quantità di materiali sulle quali in generale si eseguono le analisi.

Le seguenti operazioni chimiche sono le principali nell'analisi qualitativa.

§ 2.

1° La dissoluzione (2).

Prendendo la parola dissoluzione nel suo più ampio senso, essa è l'unione di un corpo qualunque con un liquido, sicchè ne risulti un tutto omogeneo e liquido. Se il corpo disciolto è un gaz, la dissoluzione prende il nome di assorbimento; se è un liquido, essa dicesi più sovente miscela; più frequentemente dicesi dissoluzione l'unione omogenea di un corpo solido e di un liquido.

La dissoluzione diviene tanto più facile quanto più sottilmente è diviso il corpo da disciogliersi. Chiamasi dissolvente il liquido che opera la dissoluzione: se questo contrae una combinazione chimica col corpo disciolto, la dissoluzione prende l'epiteto di chimica: nel caso contrario essa chiamasi dissoluzione semplice. In quest'ultima il corpo disciolto conserva tutte le proprietà che esso possedeva dapprima, non dipendenti però dalla sua forma: esso si separa senza aver subito verun cangiamento quando venga ad eliminarsi il dissolvente: quando si discioglie, per cagion d'esempio, il sale marino nell'acqua, la dissoluzione è semplice: il sapore del liquido è quello del suddetto sale, il quale si ottiene nella sua forma primitiva mediante l'evaporazione dell'acqua. — Una dissoluzione semplice dicesi

(2) Alcuni chimici fanno distinzione tra le parole *dissoluzione* e *soluzione*; consacrano la prima ai casi nei quali v'ha reazione chimica tra il corpo solido ed il corpo liquido, e serbano la parola *soluzione* ai casi nei quali questa reazione o decomposizione non ha luogo. Si scorderà che l'autore ha conservata questa distinzione, chiamando la prima *dissoluzione chimica*, la seconda *dissoluzione semplice*. Noi pure abbiamo ritenuta la parola *dissoluzione* per tutti i casi nei quali un solido è preso tra le molecole di un liquido, e diventa liquido esso pure: sarà poi sempre facile a comprendersi quando la dissoluzione sia chimica, e quando essa sia soltanto dissoluzione semplice.

satura quando il liquido ha disciolto tanto del corpo solido, quanto esso ne può ritenere allo stato liquido. Generalmente i liquidi disciolgono i corpi in tanto maggior copia, quanto più la loro temperatura è elevata: la parola satura non deve adunque adoperarsi in senso assoluto, ma sempre in rapporto ad una temperatura determinata, e debbesi tenere come regola generale che il calore accelera e facilita la dissoluzione semplice.

Una dissoluzione chimica contiene il corpo disciolto in uno stato differente da quello che esso possedeva dapprima, e con differenti proprietà; esso non è adunque nel liquido allo stato di libertà, ma combinato col dissolvente, il quale dal canto suo ha pure perduti i suoi caratteri. La dissoluzione contiene un nuovo corpo, e ne possiede le proprietà. La dissoluzione chimica è anch'essa generalmente accelerata dall'azione del calore, perciocchè questo attiva singolarmente la reazione vicendevole dei corpi. Nella dissoluzione chimica però la quantità del corpo disciolto non cangia col cangiar della temperatura; essa dipende dalla quantità del liquido dissolvente.

Nella dissoluzione chimica, il liquido dissolvente ed il corpo che vi si discioglie possiedono proprietà opposte; essi tendono a confonderle ed eguagliarle; quando è soddisfatta questa loro tendenza, cessa ogni cagione di ulteriore dissoluzione; perciò se il corpo solido è in quantità eccedente la facoltà dissolvente del liquido, una parte di esso rimane immutata: la dissoluzione dicesi allora satura e meglio neutralizzata, ed il punto che segna la cessazione della reazione dicesi punto di saturazione o di neutralità.

I corpi che operano a modo di dissolvente sono per lo più acidi od alcalini. È d'uopo che essi posseggano lo stato di liquidità in grazia di un dissolvente semplice. Quando l'opposizione tra un acido ed una base è distrutta, e ne ri-

sultò il nuovo corpo, allora questo passa allo stato liquido, purchè esso sia di tal natura che il liquido dissolvente possa ritenerlo per via di semplice dissoluzione. Se, a modo d'esempio, si pone dell'ossido piombico in una dissoluzione di acido acetico nell'acqua, succede dapprima una combinazione chimica dell'acido coll'ossido, quindi una dissoluzione semplice dell'acetato piombico prodotto nell'acqua.

Un effetto opposto a quello della dissoluzione risulta dalle due seguenti operazioni, la cristallizzazione e la precipitazione, le quali hanno per conseguenza l'eliminazione allo stato solido d'un corpo liquido o disciolto. Perciocchè l'una e l'altra hanno la stessa cagione, cioè la deficienza del liquido dissolvente, così è difficile stabilire entro quali limiti esse si circoscrivano, l'una facendo facilmente passaggio all'altra. Ciò null'ostante noi le considereremo in modo distinto, poichè quando esse sono ben caratterizzate, hanno differenze essenziali, ed i fini speciali, che noi per loro mezzo cerchiamo di ottenere, sono per lo più assai differenti gli uni dagli altri.

§ 3.

2° La cristallizzazione.

Indicasi con tal nome, nel senso suo più generico, ogni operazione, ogni procedimento, pel cui mezzo un corpo si ottiene allo stato solido, sotto una forma regolare e capace di essere determinata matematicamente. Cotali forme, che chiamansi cristalli, risultando tanto più regolari e compiute, quanto più lentamente procede l'operazione che le produce, la parola cristallizzazione richiama per lo più l'idea secondaria di una separazione lenta, di un passaggio insensibile

allo stato solido. La formazione dei cristalli dipende da un'ordinata disposizione delle particelle dei corpi (atomi) giusta una legge determinata: essa non può aver luogo che allorché le dette particelle sono libere nei loro movimenti, e perciò, in regola generale, quando un corpo passa dallo stato liquido o gassoso allo stato solido. I casi nei quali lo scaldare a rosso un corpo solido, od il rammollirlo, bastano per dare il sopravvento alla tendenza dei suoi atomi a disporsi in ordine geometrico (cristallizzazione) sulla forza di coesione che trovasi diminuita, debbono ritenersi come eccezioni; tale è il caso dello zucchero d'orzo che si fa opaco (cristallizza) sotto l'influenza dell'umidità.

Per far sì che un corpo cristallizzi è d'uopo che si tolgano le cagioni onde dipende il suo stato liquido o aeriforme: queste sono od il calore, come quando i metalli sono fusi; o la presenza d'un dissolvente, come quando si ha disciolto il sale marino nell'acqua; od ambidue questi agenti riuniti, come avviene quando si fa una dissoluzione satura e calda di sal nitro. Nel primo caso si ottengono cristalli per semplice raffreddamento; nel secondo, per la sola evaporazione dell'acqua; nel terzo, per raffreddamento e per evaporazione. Il caso più frequente è quello in cui si ottengono cristalli per raffreddamento; di una dissoluzione satura fatta sotto l'influenza del calore. — Chiamansi acque madri i liquidi che rimangono dopo la separazione dei cristalli. — I corpi solidi che non hanno forma cristallina chiamansi amorfi.

Lo scopo, che ordinariamente ci proponiamo per mezzo della cristallizzazione, è per lo più l'ottenere il corpo che cristallizza allo stato solido, od il separarlo da altri contenuti nello stesso liquido in cui esso è disciolto.

§ 4.

3° La precipitazione.

Questa operazione si distingue dalla cristallizzazione per ciò che in essa il passaggio del corpo disciolto allo stato solido non si fa lentamente, ma tutto ad un tratto, sia che esso si separi sotto forma cristallina od amorfa, sia che cada in fondo del liquido, o nuoti in esso, o venga a galleggiarvi. La precipitazione è prodotta per mutazione avvenuta nel dissolvente; così il gesso si separa prontamente dall'acqua in cui esso è disciolto, quando a questa si aggiunga alcool: oppure per l'isolamento d'un edotto insolubile nel liquido in seno di cui si opera; così si precipita l'allumina quando si aggiunge ammoniaca ad una dissoluzione di solfato alluminico, perciocchè l'allumina è insolubile nell'acqua: ovvero infine, per la produzione di un nuovo corpo, originato da semplice o doppia affinità (3) ed insolubile; così si precipita l'ossalato calcico quando si aggiunge acido ossalico ad una dissoluzione di acetato calcico, e si precipita il cromato piombico, quando si aggiunge cromato potassico ad una dissoluzione di nitrato piombico. In queste decomposizioni per via di semplice o doppia affinità, una delle due nuove combinazioni, od uno dei due corpi edotti rimane disciolto nel liquido, come negli esempi addotti, il solfato ammonico, l'acido acetico ed il nitrato potassico. Possono però avverarsi casi nei quali l'edotto ed il prodotto, ovvero i due prodotti ad un tempo si precipitano, e nel

(3) Nel linguaggio chimico la parola *affinità semplice* indica una mera combinazione di due corpi semplici o composti, purchè ne nasca un solo composto che ritenga in sè tutti gli elementi dei due corpi reagenti. La parola *affinità doppia* esprime la reazione di due corpi composti, dalla quale per iscambio di componenti nascono due corpi nuovi, dei quali uno per lo più si separa, per via di precipitazione o di cristallizzazione, o svolgesi sotto forma di gaz.

liquido non rimane più nulla in dissoluzione; così, per esempio, avviene quando si aggiunge una dissoluzione di barita ad una dissoluzione di solfato magnesico, o quando si precipita una dissoluzione di solfato argenteo per mezzo del cloruro baritico.

Lo scopo della precipitazione è come quello della cristallizzazione, sia l'ottenere un corpo allo stato solido, sia il separarlo da altri contenuti in uno stesso liquido. Nell'analisi qualitativa la precipitazione serve per lo più a riconoscere i corpi al colore, e soprattutto le loro proprietà ed il loro modo di comportarsi quando essi vengono isolati o precipitati dalle loro dissoluzioni. Chiamasi precipitato il corpo solido che si ottiene, e la sostanza che si pone in uso per separarlo chiamasi precipitante. I precipitati prendono dal loro aspetto differenti nomi, così chiamansi cristallini, polverulenti, fioccosi, caseosi, gelatinosi, ecc. Se il precipitato è diviso in particelle così minute che queste non si possano facilmente distinguere, e rendano solo opaco il liquido in cui restano sospese, il precipitato prende il nome di intorbidamento. — In generale la separazione di un precipitato è accelerata dall'agitazione del liquido, e dall'azione del calore: egli è perciò conveniente che i vasi nei quali si fanno le precipitazioni permettano di servirsi di questi due mezzi. Quindi è che ordinariamente per l'analisi qualitativa si adoprano *tubi da prova* (proberöhrchen oder probeeylinder) ossia tubi sottili di vetro, aperti da l'un dei capi, e chiusi dall'altro (§ 44. 7°): essi inoltre hanno il vantaggio di lasciare scorgere il modo in cui succede la reazione, ed i colori dei liquidi e dei precipitati; oltre di che con essi si può operare su d'una scala assai piccola.

Per separare meccanicamente un liquido da un corpo che vi si trovi sospeso, si praticano nell'analisi a seconda dei casi due operazioni differenti: la filtrazione e la decantazione.

§ 5.

4° La filtrazione.

Praticasi questa operazione, versando il liquido torbido da cui vogliansi separare le particelle solide sospese, su d'un apparato colatore, ordinariamente su d'un foglio di carta senza colla (filtro) appositamente collocato in un imbuto; il filtro lascia passare facilmente il liquido, e ritiene compiutamente le particelle solide. Usansi filtri lisci od a pieghe: i primi quando vuolsi conservare il corpo solido che vi resta trattenuto; i secondi quando non si ha in mente che di ottenere chiaro il liquido filtrato. Per fare un filtro liscio tagliasi un foglio di carta rotondo, e lo si piega due volte sopra se stesso, in modo che esso prenda la forma d'un quarto di cerchio. Come si facciano i filtri a pieghe è cosa più facile a mostrarsi che a descriversi. I filtri non debbono passare oltre gli orli dell'imbuto. — Nel maggior numero dei casi è conveniente di bagnare con acqua il filtro prima di versarvi sopra il liquido da filtrarsi, perciocchè in tal guisa non solamente la filtrazione diviene più celere, ma rendesi anche meno facile che qualche particella del corpo solido venga trascinata attraverso i pori della carta. È necessario che la carta da filtro contenga quanto meno è possibile di sostanze inorganiche, e soprattutto di ferro e calce. È utile l'averne di due sorta, una più densa per raccogliere i precipitati che sono assai divisi, ed un'altra più sottile per le filtrazioni pronte quando il precipitato è in grosse particelle. Gli imbuti debbono essere di vetro o di porcellana (§ 14. 10°).

§ 6.

5° La decantazione.

Sovente si sostituisce questa operazione alla filtrazione, quando le particelle solide che voglionsi isolare hanno un peso specifico considerevolmente maggiore di quello del liquido; esse cadono allora prontamente in fondo del vaso, così che puossi travasare il liquido soprastante, sia inclinando il vaso, sia mediante un sifone od un aspiratore (*pipette*).

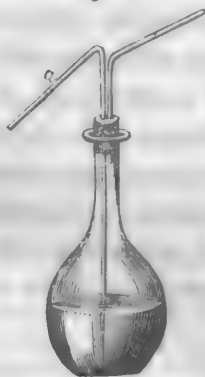
Quando lo scopo della filtrazione o della decantazione è l'isolare il corpo solido, è d'uopo scevrare questo col mezzo delle lavature da ogni traccia del liquido che vi aderisce.

Questa operazione chiamasi edulcorazione ovvero lavatura. — Per lavare i precipitati sul filtro usasi la così detta *bottiglia spruzzante* (*spritzflasche*, *pissette* dei Francesi); un vaso di vetro che viene chiuso da un turacciolo nel cui mezzo passa un tubetto tirato in punta sottile alla sua

Fig. 1.



Fig. 2.



estremità libera (*fig. 1.*). Per l'estremità (*a*) di questo tubo si spinge aria nel vaso, quando l'aria interna è sufficientemente compressa, si capovolge il vaso in modo che l'acqua venga a coprire l'estremità interna del tubo; allora si ottiene un getto sottile d'acqua, spinto con una certa forza: questo getto è soprattutto utile per distaccare dal filtro un

precipitato. Un altro simile strumento è rappresentato dalla *figura 2*. Esso usasi allorquando un precipitato debb'essere lavato con acqua bollente, ed ha questo particolare vantaggio, che per suo mezzo si può ottenere un getto conti-

nuato. La figura non ha bisogno di ulteriore spiegazione. Il tubo *a* è tirato in punta sottile (4).

A separare le sostanze volatili da quelle che sono o meno volatili o fisse, servono quattro operazioni: l'evaporazione, la distillazione, la calcinazione (*glühen*) e la sublimazione. Le prime due si eseguono sempre sui corpi liquidi, le due altre solo sui corpi solidi.

§ 7.

6° L'evaporazione.

Questa operazione è nel novero di quelle che più spesso vengono eseguite. Usasi essa quando vuolsi separare un liquido volatile da un altro corpo o meno volatile di lui, o fisso, sia questo liquido o solido, semprechè però vogliasi soltanto ottenere il corpo che rimane dopo l'evaporazione, senza riguardare al liquido che si evapora, come per esempio quando vuolsi eliminare una parte dell'acqua dalla dissoluzione di un sale, perchè questo si separi poi in cristalli, e quando vuolsi eliminare tutta l'acqua dalla dissoluzione di un corpo non suscettibile di cristallizzare, per ottenere questo allo stato di secchezza, ecc. In ambidue i casi perdesi l'acqua che si evapora, e vuolsi solo nel primo caso ottenere una dissoluzione concentrata, nel secondo un corpo secco. Ot-

(4) Se invece di tirare in punta il tubo *a* della figura seconda, si affila l'altro in modo che la punta sia retta, si ha una bottiglia la quale, essendo ripiena d'acqua e capovolta, fornisce un getto in generale bastevolmente forte per lavare i precipitati, senza che si abbia d'uopo di soffiare. Si può però spingere aria pel tubo *a*, ed allora il getto diventa fortissimo più che non è d'uopo nel maggior numero dei casi. Questa, disposizione di un così utile strumento è dovuta al sig. Levol. T.

tengonsi questi risultati portando il liquido allo stato aeriforme, e per lo più col mezzo del calore; qualche volta altresì lasciando il liquido lungo tempo in contatto dell'aria, oppure collocandolo in un'atmosfera circoscritta tenuta costantemente secca per mezzo di corpi igroscopici; od infine sovente mettendolo nel vuoto accanto a corpi igroscopici. — Per riscaldare il liquido da evaporarsi usasi o il fuoco nudo (il fuoco di carbone o la fiamma della lampada a spirito di vino), od il bagno di sabbia od il bagno di vapore (bagno maria), ecc. Le sostanze igroscopiche più convenienti e meno costose sono l'acido solforico concentrato, la calce caustica, ed il cloruro calcico. I vasi evaporatori sono di porcellana, di vetro, di platino o d'argento, ed hanno per lo più la forma di capsula (5).

§ 8.

7° La distillazione.

Praticasi questa operazione per separare un liquido volatile da un corpo liquido o solido, meno di lui volatile o affatto fisso, ogni qual volta si voglia raccogliere il corpo volatilizzato. Per questo fine è d'uopo far sì che il liquido convertito in vapore nuovamente si condensi e ritorni allo stato suo primo. In ogni apparato distillatorio sono perciò da distinguersi tre parti (possano poi queste o no separarsi l'una dall'altra), cioè: 1° il vaso in cui si scalda il liquido che

(5) Molti strumenti ingegnosi furono immaginati per eseguire prontamente e comodamente le evaporazioni e le essiccazioni: gli uni hanno per iscopo di poter operare a temperature determinate, come la stufa (*étuve*) di Gay-Lussac; altri di evitare le perdite di sostanza che possono aver luogo durante l'evaporazione dei liquidi densi o già concentrati, ecc. (come il fornello di Barreswil). Questi strumenti si trovano descritti nell'*Appendice à tous les traités d'analyse*, ecc. 1842. E quantunque essi servano principalmente all'analisi quantitativa, il loro uso è però di vantaggio anche nelle ricerche puramente qualitative. 7.

vuolsi convertire in vapori; 2° un apparato in cui i vapori si raffreddano e vengono ricondotti allo stato di liquidità; 3° un vaso in cui si raccoglie il prodotto della distillazione. Operando su piccola scala usansi per lo più piccole storte e palloni di vetro; in grande, adoperansi apparati metallici (allembicchi di rame con capitello e serpentino di stagno) oppure grosse storte di vetro.

§ 9.

8° La calcinazione (6).

Questa operazione è per rapporto ai corpi solidi ciò che è l'evaporazione pei liquidi. Essa ha in generale per iscopo la separazione di un corpo volatile da uno meno volatile o fisso, ogni qual volta vuolsi soltanto aver riguardo a questo, il quale rimane come residuo. Praticasi questa operazione sempre a temperatura elevata, il che la distingue dalla essiccazione. L'operazione non riceve nome particolare secondo che il corpo scacciato per l'azione del calore prende lo stato gassoso, come quando si calcina il carbonato calcico; o lo stato liquido, come allorchè si scalda fortemente dell'idrato calcico; od infine lo stato solido, come quando si calcina un miscuglio contenente del sale ammoniaco.

Tale è in generale lo scopo che ci proponiamo quando calciniamo una sostanza; praticasi tuttavia questa operazione qualche volta a fine di cangiare lo stato di qualche corpo senza che nulla se ne perda allo stato di vapore, come, per cagione d'esempio, quando si vuol convertire l'ossido cromatico nella sua modificazione insolubile. — I vasi dei quali ci ser-

(6) La parola *calcinazione* serve in generale ad indicare l'operazione in cui un corpo solido e fisso in totalità od in parte si espone ad un calore rosso; qualunque sia l'etimologia del vocabolo, abbiamo creduto poterlo sostituire alla parola *gluhen* del testo tedesco, che indica scaldare a calor rosso, infuocare.

viamo per calcinare i corpi sono i crogiuoli, i quali nelle ricerche analitiche sono di porcellana o di platino o di argento. Per le grandi operazioni usansi i crogiuoli di Hesse o di grafite. L'operazione si eseguisce o sul fuoco di carboni o sulla fiamma della lampada a spirito di vino di Berzelius.

§ 10.

9° *La sublimazione.*

Chiamasi sublimazione l'operazione per la quale un corpo solido si converte in vapori per l'azione del calore, e quindi si riconduce allo stato solido per via di raffreddamento. Chiamasi sublimato il corpo che ottiensì con questo procedimento. La sublimazione è perciò una distillazione di un corpo solido: usasi essa per lo più per separare l'una dall'altra le sostanze volatili, e nell'analisi essa è di grande importanza per riconoscere la presenza di molti corpi, come per esempio dell'arsenico.

La forma dei vasi nei quali si pratica la sublimazione varia secondo la volatilità delle sostanze. Per l'analisi qualitativa si usano per lo più tubi di vetro chiusi ad uno dei capi.

§ 11.

10° *La fusione.*

Indicasi con questo nome l'operazione per cui un corpo solido si converte in un liquido per l'azione del calore: essa ha per iscopo la combinazione o la decomposizione dei corpi. Chiamasi pure fusione (7) quando un corpo insolubile nel-

(7) Per questo modo di fusione che ha per iscopo la decomposizione di una sostanza in modo da renderla solubile nell'acqua o negli acidi, i tedeschi hanno una parola che indica l'atto di aprire qualche cosa (aufschliessen), a cui non so se altra corrisponde in lingua italiana. T.

l'acqua o negli acidi, o difficilmente solubile, si fonde con altro corpo, così che esso o le nuove combinazioni ottenute risultino solubili nell'acqua o negli acidi. Nell'analisi la fusione praticasi a seconda dei casi in crogiuoli di porcellana, d'argento o di platino. Se per avventura ad operar la fusione non basta il calore di una lampada di Berzelius, collocasi il crogiuolo in un altro più grande di Hesse, e vi si scalda a fuoco di carbone. I corpi che nell'analisi rendonsi solubili col mezzo della fusione, sono i solfati delle terre alcaline e molti silicati. I fondenti più ordinariamente adoperati sono il carbonato sodico ed il carbonato potassico, o meglio un misto dei due sali nel rapporto dei loro equivalenti (v. § 78.) (8). In alcuni casi ai carbonati alcalini si sostituisce l'idrato baritico (v. § 79.). La fusione con i carbonati alcalini o coll'idrato baritico si fa in crogiuolo di platino.

Diremo a questo proposito di alcune precauzioni necessarie per evitare le alterazioni dei vasi di platino. Debbesi aver cura di non trattare in questi nessuna sostanza che svolga cloro; non vi si debbono fondere il nitrato potassico, la potassa caustica, i metalli, lo zolfo, i solfuri metallici, gli ossidi metallici che facilmente si riducono, i sali metallici degli acidi organici, ed i fosfati ogni qual volta essi contengano sostanze organiche. Si guastano finalmente i crogiuoli di platino, e particolarmente il loro coperchio, quando si scaldano direttamente in un violento fuoco di carboni, perciocchè per l'azione delle ceneri formasi facilmente del siliciuro platinico che li rende fragili.

Come operazione afflitta alla fusione vuolsi ancora accennare la seguente.

(8) Questo misto, che forse non è una vera combinazione, sarà indicato in progresso dell'opera col nome di *carbonato sodico-potassico* (*kohlensaures natron kali*).
T.

§ 12.

11° *La deflagrazione.*

Questa parola, presa nel suo più ampio senso, indica qualunque decomposizione, la quale abbia luogo con detonazione o con fremito. Nel suo più stretto significato, essa indica l'ossidazione d'un corpo, operata per via secca, per mezzo d'una sostanza che vi si mescolò, la quale è per lo più un nitrato od un clorato. Essa inchiude l'idea d'una reazione pronta ed attiva, con ignizione e fremito o detonazione. La deflagrazione ha per iscopo, sia di ottenere un ossido, e ciò ha luogo, per esempio, quando si fanno deflagrare insieme il solfido arsenioso con nitrato potassico per ottenere dell'arseniato potassico: sia di dimostrare la presenza o l'assenza d'un corpo; così si cerca se un sale contiene acido nitrico o clorico, facendolo fondere con cianuro potassico, ed osservando se esso detuona. — Per ottenere il primo scopo, fassi seccare compiutamente il miscuglio contenente il nitrato o clorato, e poi lo si getta a piccole porzioni in un crogiuolo incandescente. — Per ottenere il secondo si opera sempre su piccole porzioni di sostanza da esplorarsi, su d'una lamina di platino od in un piccolo cucchiaino.

§ 13.

12° *Impiego del cannello ferruminatorio.*

L'uso del cannello ferruminatorio è un mezzo di cui si serve quasi esclusivamente la chimica analitica, a cui esso presta un grandissimo soccorso: diremo in prima degli apparati che si richieggon a tal uopo, poi del modo d'impiegarli, e finalmente dei risultati che se ne ottengono.

Il cannello è un piccolo strumento per lo più di ottone: esso fu primitivamente adoperato dai saldatori, onde trasse origine il suo nome. Distinguonsi in esso tre parti: 1° un tubo in cui si soffia colla bocca; 2° un piccolo recipiente in cui entra con esattezza il detto tubo (esso serve a raccogliere l'umidità condensata); 3° un altro tubo più piccolo, adattato esso pure al recipiente, diretto ad angolo retto sul primo tubo, e che porta alla sua estremità libera alquanto affilata un'apertura assai stretta (§ 14. 3°). Questo strumento serve ad ottenere un getto d'aria continuato e sottile entro la fiamma d'una candela o d'una lampada. Nella fiamma ordinaria e nelle circostanze più comuni scorgonsi tre parti, cioè primieramente un nucleo scuro nel mezzo, quindi una porzione brillante che l'inviluppa, infine una zona esterna poco luminosa. La parte centrale scura è formata dai gaz che il calore fa svolgere dall'olio o dal grasso, i quali non possono bruciare per mancanza d'ossigene. Nella parte più chiara trovansi questi gaz in contatto con una quantità di aria bastevole alla loro combustione; però bruciansi principalmente l'idrogene ed il carburo d'idrogene, mentre il carbone isolato allo stato di incandescenza comparte alla fiamma la sua facoltà illuminante. Nella parte esteriore della fiamma, l'affluenza dell'aria non avendo più limite veruno, la combustione si opera compiutamente: questa parte della fiamma è quella che è più ricca di calore, quindi è che se vi si pongono corpi ossidabili; questi si convertono prontamente in ossido, perciocchè tutte le circostanze a ciò favorevoli vi si trovano riunite, cioè una temperatura elevata, e l'affluenza libera dell'aria. Per questa ragione chiamasi questa parte della fiamma, la fiamma ossidante. Se per lo contrario introduconsi nella parte chiara della fiamma corpi ossidati, i quali facilmente cedono il loro ossigene, succede il fenomeno inverso, cioè questi vengono ridotti, perdendo

il loro ossigene che vien tolto dal carbone libero, e dal carburo d'idrogene non ancora bruciato. Questa parte lucente della fiamma dicesi fiamma riducente.

Se spingesi in una fiamma un getto sottile d'aria, troverassi ossigene non solo nella parte esterna della fiamma, ma anche nell'interna, e fuori e dentro avrà luogo la combustione. L'aria spinta con una certa forza trascina seco i gaz sviluppati, si mesce intimamente con essi, e ne cagiona la combustione in un punto determinato ad una certa distanza dall'orificio del cannello. Questo punto si riconosce facilmente al suo colore azzurro; in esso è la sede del più forte calore, perciocchè là appunto per la mescolanza dell'aria coi gaz la combustione fassi più compiuta. In tal guisa la parte lucente della fiamma trovandosi dentro e fuori invilupata dalla parte più calda, riceve un grado di calore assai elevato, il che è lo scopo principale che cercasi di ottenere per mezzo del cannello. Il punto più caldo trovasi per conseguenza all'apice del cono interno del getto; in questa fiamma di riduzione fondonsi facilmente molti corpi, i quali rimangono senza alterazione nella fiamma ordinaria. Quanto alla fiamma ossidante la sua temperatura trovasi altresì elevata di molto, mentre il suo calore è concentrato in un punto.

Usasi come combustibile una lampada ad olio, od una candela di cera, od una lampada in cui bruci un miscuglio di olio di trementina e d'alcool. La lampada a spirito di vino ordinaria non dà sempre un grado di calore sufficiente.

L'aria debb'essere spinta non per forza dei polmoni, ma sì per l'azione dei muscoli delle guancie. È facile assuefarsi a questo modo di soffiare, esercitandosi a tener gonfie d'aria le gote, respirando tranquillamente pel naso. Quando si abbia presa questa abitudine, anche tenendo il cannello tra le labbra, non richiedesi più che un po' di studio per produrre una buona fiamma non interrotta.

I corpi sui quali si collocano le materie da esplorarsi al cannello, sono il carbone di legno, il filo di platino e la lamina di platino. Quanto al carbone, lo si deve scegliere ben carbonizzato, poichè in caso contrario scoppietta e lancia via la sostanza che si ha in mente di esplorare (vedi § 84.). La sostanza si colloca in un piccolo infossamento conico praticato sul carbone, sia mediante un coltellino, sia col mezzo di un cilindretto di latta. Si adopera ordinariamente il carbone quando vuolsi ridurre un ossido metallico, e quando si vuole esplorare la fusibilità di una sostanza. Se i metalli sono volatili al calore della fiamma riducente, essi si convertono totalmente o parzialmente in vapore: questo venendo a contatto della fiamma ossidante bruciasi nuovamente e cangiasi in ossido, che si depone sul carbone stesso, formando una corona intorno al punto su cui si fa il saggio. Questa corona od incrostazione possiede sovente un colore particolare, per cui puossi riconoscere qual è il metallo che la produsse. Il filo e la lamina di platino debbono scegliersi assai sottili (§ 44. 5° e 6°). Usasi il filo di platino generalmente quando si esplorano i corpi col mezzo dei fondenti (vedi § 84. e 85.) per giudicare della natura della sostanza esplorata dal colore della perla così ottenuta.

La fiamma del cannello è un mezzo assai prezioso nelle ricerche chimiche, perciocchè essa fornisce risultati prontissimi. Questi poi sono di due sorta; cioè, o riconosciamo soltanto le proprietà generali dei corpi, d'onde deduciamo a qual classe essi debbono riferirsi, se per esempio essi sono fissi o volatili o fuggibili, ecc.; ovvero ponendo mente ai fenomeni che si manifestano, giudichiamo qual sia il corpo di cui si tratta. Diremo di questi fenomeni, quando se ne darà il caso, discorrendo del modo di comportarsi di ciascun corpo per rapporto ai reagenti.

APPENDICE ALLA SEZIONE PRIMA.

§ 14.

Apparati ed istrumenti.

Essendo che a molti tra quelli che incominciano ad occuparsi di analisi chimica è difficile il fare una scelta di apparati ed istrumenti, e distinguere i più dai meno convenienti, i necessarii da quelli che tali non sono; così crediamo utile d'indicare brevemente quegli apparati che sono indispensabili per le ricerche più semplici, prendendo questa occasione per accennare ad alcune avvertenze che debbono aversi sia nel comperarli, sia nel prepararli.

1° Una lampada di Berzelius a spirito di vino. Debbesi aver riguardo che il serbatoio destinato a contenere lo spirito comunichi col cilindro che porta la miccia col mezzo di un tubo stretto: se la comunicazione fosse diretta, ne nascerebbero facilmente esplosioni nell'atto che si accende la lampada. Oltre a ciò debbesi avvertire che il camminetto non sia troppo stretto, e che il turacciuolo, che sta all'apertura per cui si versa lo spirito di vino, non chiuda ermeticamente. La lampada debb'essere munita di un'asta che le serve di sostegno, sicchè essa possa comodamente essere alzata od abbassata. Sulla stessa asta debbesi avere un braccio orizzontale, mobile esso pure, e munito di un anello su cui si possa collocare una piccola capsula, ecc., ed inoltre un altro braccio munito di una specie di forcipe per fissare il collo d'un matraccio o cosa simile. Per collocare i piccoli crogiuoli usasi un sostegno fatto con tre fili di ferro disposti e connessi insieme in modo che nel mezzo essi lascino un vuoto triangolare.

2° Una lampada a spirito di vino di cristallo, con un coperchio di cristallo che chiuda esattamente, e con un becco di ottone pel lucignolo.

3° Un cannello ferruminatorio (v. § 13.) di ottone, con l'orifizio che tiensi in bocca di corno o di avorio. Il lungo tubo debbe avere una lunghezza proporzionata alla forza visiva di ciascuno; per lo più però esso è di 7 pollici in circa: il più corto lungo 2 pollici. Ambidue debbono adattarsi esattamente ed ermeticamente nel serbatoio destinato a ricevere l'umidità condensata. È utile aver due di tali tubi corti, uno con grande, l'altro con piccola apertura, e servirsi o di questo o di quello a seconda dei casi. Per lo più l'estremo più stretto di questi è munito di una rotella di platino: ma è meglio ancora che alla loro punta si adatti un piccol coperchio di platino con un forellino nel centro; quando questo coll'uso venga a chiudersi, basta a schiuderlo che si scaldi il coperchietto a calore rosso alla fiamma stessa del cannello.

4° Un crogiuolo di platino. Si scelga questo capace di 4+1/2 a 2 dramme d'acqua, non troppo alto in rapporto alla sua larghezza e chiuso con un coperchio.

5° Una lamina di platino. Sia questa non troppo sottile, il più che possibile liscia e forbita, lunga 2 pollici in circa e larga un pollice.

6° Fili di platino. Scelgonsi questi della grossezza di una sottil corda da cembalo, e si tagliano a pezzi della lunghezza di 3 a 4 pollici, i quali si piegano a ciascun dei capi in un piccolo occhiello. Di tali fili basta averne 3 o 4. È conveniente il conservarli immersi nell'acqua, perchè essi siano sempre puliti, essendo che per lo più le perle che si ottengono per mezzo dei saggi al cannello sono solubili nell'acqua.

7° Un sostegno su cui siano disposti da 10 a 20 cilindri di vetro per i saggi (tubi da prova). Tali cilindri siano lunghi da 6 ad 8 pollici, alcuni più, altri meno larghi. Essi debbono essere di vetro sottile e ricotti in modo che

versandovi acqua bollente non si spezzino. Il loro orifizio vuol essere un po' dilatato, ma senza becco, il quale non agevola il travaso dei liquidi, ed impedisce che i tubi possano chiudersi esattamente ed agitarsi le sostanze che vi sono contenute.

8° Alcuni bicchieri conici, ed alcuni piccoli palloni di vetro quanto più puossi sottili e ben ricotti.

9° Alcune capsulette di porcellana, ed alcuni crogiuolini di questa stessa sostanza. Quelli che si preparano nella fabbrica reale della porcellana in Berlino sono ottimi sia quanto alla forma, sia quanto alla durezza.

10° Alcuni imbuti di vetro di varia grossezza: l'inclinazione delle loro pareti debb'essere di 60 gradi; queste non debbono terminare insensibilmente in punta, ma bensì fare con essa un angolo vivo.

11° Una bottiglia spruzzante (vedi § 6.). Essa debbe poter contenere da 12 a 16 oncie d'acqua.

12° Alcuni bastoncini, e vari tubi di vetro. Questi possono piegarsi o tirarsi in punta sulla fiamma della lampada di Berzelius.

13° Una serie di vetri da orologio.

14° Un piccolo mortaio d'agata.

15° Alcuni cucchiarini di ferro, di 10 o 15 millimetri di diametro; è facile il prepararli mediante una lamina di ferro. Il manico debbe essere continuo col cucchiaino.

16° Una pinzetta pei crogiuoli. È conveniente che le sue branche siano lavorate internamente a modo di lima, e curve sulla loro punta ad angolo o retto od alquanto ottuso: queste debbono combaciare non in un solo punto, ma in tutta la loro estensione. Per impedire che essa si irrugginisca conviene ricuoprirla di uno strato di vernice.

SEZIONE SECONDA.

REAGENTI.

§ 15.

Nella decomposizione e nella combinazione dei corpi si manifestano svariati fenomeni; qualche volta un liquido cangia di colore, altra volta producesi un precipitato, tal fiata una effervescenza od una deflagrazione, ecc. Quando questi fenomeni sono molto appariscenti, ed accompagnano soltanto la combinazione o la separazione di due corpi determinati, egli è chiaro che l'uno di questi due serve d'indizio per riconoscere la presenza dell'altro. Quando, a cagione d'esempio, si sa che dall'unione dell'acido solforico colla barita risulta un precipitato bianco dotato di qualità sue proprie, egli è evidente che se aggiungendo della barita ad un liquido qualunque si ottiene il precipitato accennato, si può tosto conchiudere che il liquido contiene acido solforico.

I corpi che per mezzo di fenomeni distinti dimostrano la presenza di altri chiamansi reagenti.

Distinguonsi i reagenti in generali e particolari, secondo lo scopo a cui tende il loro uso. Sono da annoverarsi tra i primi quelli i quali servono a far conoscere la classe od il gruppo a cui appartiene il corpo che si esamina; i secondi sono quelli che indicano immediatamente un sol corpo. Quantunque i limiti di queste due classi di reagenti non siano ben precisi, tuttavia una tal distinzione non debbesi tenere come poco importante: essa ci addita lo scopo pel quale ci serviamo d'un reagentente o dell'altro, se esso cioè deveci guidare a riconoscere un gruppo di corpi od un corpo solo.

L'importanza dei reagenti dipende da due circostanze: dal loro valore come segni caratteristici, e dalla loro sensibilità. Un reagentente è caratteristico quando i fenomeni

che esso produce in contatto del corpo che esso è destinato ad indicare sono così decisi, che non lascino più campo ad errore; così il ferro è un reagente caratteristico del rame, il cloruro stannoso del mercurio, perciocchè la separazione del rame e del mercurio allo stato metallico esclude ogni incertezza. Un reagente è sensibile, quando il suo effetto si mostra chiaramente, quand'anche il corpo che esso indica si trovi in assai piccola proporzione: tale è l'amido per il iodio. Molti reagenti sono allo stesso tempo caratteristici e sensibili, tali sono il cloruro aurico per l'ossido stannoso, il cianuro ferroso-potassico per l'ossido ferrico e pel rame, ecc. Non è d'uopo avvertire che i reagenti, perchè si possa pronunciare in conseguenza delle loro indicazioni, debbono essere chimicamente puri; il che torna a dire, che essi non debbono contenere altra sostanza fuori di quelle che ne sono i componenti essenziali. Prima adunque di por mano ad un reagente, è d'uopo provarlo dal canto della purezza, sia che l'abbiamo preparato noi stessi, sia che ce lo abbiamo procurato in commercio. È chiaro che tali prove non debbono riguardare che quelle sostanze le quali possono facilmente trovarsi nel reagente in conseguenza del modo con cui esso si prepara.

Tra le cagioni più frequenti d'errore nell'analisi qualitativa debbesi porre l'impiego di quantità non convenienti di reagenti. Le espressioni frequentemente usate di *soprasaturazione*, di *eccedenza di reagente* inducono spesso i principianti a credere che l'eccesso non sia errore giammai: essi perciò per soprasaturare alcune gocce di un liquido alcalino vi aggiungono quantità smisurata d'acido, mentre che al di là del punto della neutralità del liquido, ogni goccia che vi si aggiunge ancora debbesi considerare già come un eccesso. Debbesi in pari modo schivare una troppo scarsa misura nell'impiego dei reagenti, perchè in tal caso compaiono

sovente fenomeni affatto differenti da quelli che vengono prodotti per l'eccesso di reagente. Così una scarsa proporzione di solfido idrico precipita il cloruro mercurico in bianco, mentre un eccesso lo precipita in nero. In generale però, l'esperienza dimostra che i principianti rendono difficili e di risultato incerto le loro ricerche a cagione dell'impiego di troppo forti quantità di reagenti. La ragione di ciò si comprende facilmente, considerando che i fenomeni prodotti dai reagenti non sono visibili che entro certi limiti, e tanto meno quanto più il liquido entro cui si opera trovasi allungato. Ad evitare la succennata causa di errore non puossi dare verun precetto che possa dirsi sicuro: tuttavia gioverà, almeno nel più dei casi, seguir la norma di riflettere, prima di usare un reagente, per quale scopo si adoperi, e quali fenomeni si voglian produrre col mezzo suo.

Distinguonsi i reagenti col nome di reagenti per via secca, e reagenti per via umida, secondo che usasi il calore od un liquido dissolvente per portarli allo stato liquido. Questi due gruppi principali si partiscono poi nelle seguenti suddivisioni:

A. Reagenti per via umida.

1° Reagenti generali.

a. Dissolventi semplici

b. Dissolventi chimici.

c. Reagenti che servono a distinguere od a caratterizzare i gruppi dei corpi.

2° Reagenti particolari.

a. Reagenti delle basi.

b. Reagenti degli acidi.

B. Reagenti per la via secca.

1° Fondenti.

2° Reagenti al cannello.

A. REAGENTI PER VIA UMIDA.

1° REAGENTI GENERALI. — a. DISSOLVENTI SEMPLICI.

§ 16.

1° Acqua (HO) (9).

Preparazione. Si distilla l'acqua di sorgente in un al-
lambicco di rame od in una storta di vetro, non spingendo
l'operazione che ai $\frac{3}{4}$ del liquido. In molti casi puossi
sostituire all'acqua distillata l'acqua di pioggia raccolta al-
l'aperto.

Caratteri. L'acqua distillata non deve lasciar residuo per
mezzo dell'evaporazione, e non deve cangiare il colore della
carta tinta colla *georgina* (v. § 24. 1° γ). Inoltre essa non deve
intorbidare nè il nitrato argentario, nè il cloruro baritico, nè
l'ossalato ammonico, nè l'acqua di calce.

Usi. L'acqua (*) serve come semplice dissolvente di un
gran numero di corpi. Essa serve in alcuni casi speciali alla
decomposizione di alcuni sali metallici, i quali si scompon-
gono in sali acidi solubili e sali basici insolubili; così av-
viene dei sali di bismuto e del cloruro antimonico.

(9) Per evitare qualunque confusione che nascer potesse nella mente
del principiante dall'ispezione di questa e di tutte le altre formole che
s'incontreranno in progresso, diremo fin d'ora che l'autore si è costan-
tamente servito di formole di equivalenti e non di atomi. La formola HO
indica un equivalente d'idrogene = 12,500 combinato ad un equivalente
d'ossigene = 100. — La formola H₂O indica due atomi d'idrogene combi-
nati ad un atomo d'ossigene. Si consulti d'altronde la tavola degli equi-
valenti posta in fine dell'opera. T.

(*) Perciocchè nelle ricerche chimiche usasi sempre acqua distillata,
così è inteso che nel decorso di quest'operetta, quando parleremo del-
l'acqua s'intenderà acqua distillata.

§ 17.

2° Alcool ($C^4H^6O^2=EO+aq$) (10).

Preparazione. Usasi nelle analisi 1° lo spirito di vino della densità di 0,83 a 0,84, ossia il così detto *spiritus vini rectificatissimus* delle farmacie; 2° l'alcool assoluto: quest'ultimo si ottiene rettificando il primo sul cloruro calcico.

Caratteri. L'alcool deve evaporarsi compiutamente; non deve arrossare la carta di tornasole, e quando se ne strofinano le mani, esso non deve lasciare traccia del così detto odore di flemma.

Usi. Nell'alcool alcuni corpi si disciolgono, altri no: perciò questo liquido ci serve sovente per separare i primi dai secondi, per esempio, per separare il cloruro baritico dallo stronzico. Usasi esso per isolare dalla loro dissoluzione acquosa i corpi che esso non discioglie, come, per esempio, per precipitare il malato calcico. Si adopera per la produzione di molti eteri, principalmente per la produzione dell'etere acetico, che col suo odore caratteristico dimostra la presenza dell'acido acetico; serve esso pure alla riduzione di molti corpi sotto l'influenza degli acidi, come del surossido piombico, dell'acido cromico, ecc.

Infine si ricorre all'alcool per riconoscere alcune sostanze, le quali comunicano alla sua fiamma un colore speciale e caratteristico, principalmente l'acido borico, la stronziana, la soda, la potassa.

(10) La formola $C^4H^6O^2$ esprime la composizione dell'alcool in equivalenti: la formola $EO+aq$ esprime una teoria, giusta la quale l'alcool sarebbe composto di un radicale, l'Etile C^4H^5 , combinato ad un equivalente d'ossigeno e ad un equivalente d'acqua $C^4H^5+O+HO=C^4H^6O^2$. L'autore ha seguito nel corso di quest'opera la teoria di Liebig dei radicali composti.

T.

§ 18.

3° *Etere* ($C^4H^5O=EO$) (11).

L'uso dell'etere è assai limitato nell'analisi qualitativa dei corpi inorganici: esso non è quasi impiegato che per isolare il bromo, e per questo scopo quello che trovasi in commercio è bastevolmente puro e forte.

b. DISSOLVENTI CHIMICI.

§ 19.

1° *Acido idroclorico* (HCl).

Preparazione. In una storta si pongono 8 parti di sal marino, e vi si aggiunge un miscuglio freddo di 13 $\frac{1}{2}$ parti di acido solforico del commercio e 4 parti d'acqua. Si dirige il collo della storta alquanto in alto, e vi si adatta un tubo il quale viene ad immergere in un vaso tenuto freddo, e contenente 12 parti d'acqua: si scalda la storta in un bagno di sabbia. Per impedire il riassorbimento del liquido, il tubo non deve pescare nell'acqua che di qualche linea. Se l'acido solforico contiene dell'acido nitrico, le prime porzioni d'acido contengono cloro e debbono rigettarsi. Al fine dell'operazione si cerca quale è il peso specifico dell'acido ottenuto, e vi si aggiunge acqua finchè esso sia della densità di 1,11 a 1,12.

Caratteri. L'acido idroclorico debb'essere incolore, e non lasciare residuo quando si evapora. Esso non deve decolorare la dissoluzione d'indaco anche colla bollizione. Il cloruro baritico non deve produrvi precipitato, nè immediatamente (acido solforico), nè colla bollizione con acido nitrico (acido solforoso). L'acido idro-solforico non deve alterarlo. Dopo averlo

(11) L'etere vien qui considerato come l'ossido di Etile, esso è l'alcool da cui siasi tolto un equivalente d'acqua. (*Vedi la nota 10*). T.

saturato con ammoniaca ed avervi aggiunto un'eccedenza d'acido acetico, il cianuro ferroso-potassico non deve colorarlo in azzurro o produrvi un precipitato.

Usi. Serve l'acido idroclorico come dissolvente di un buon numero di corpi; gli ossidi ed i soprossidi vi si disciolgono formando dei cloruri; i secondi sovente producendo del cloro. Esso discioglie i sali formati da acidi non volatili e solubili, e ciò sembra che avvenga senza loro decomposizione, quantunque è da credersi che ne risulti un cloruro metallico ed un sale acido: così quando si discioglie il fosfato calcico nell'acido idroclorico si produce cloruro calcico e bifosfato calcico. Quando però trattasi d'un sale, il cui acido non può fare colla base a cui è combinato un sale acido solubile, questa interpretazione non sembra ammissibile; e pare piuttosto, o che l'acido del sale trovasi isolato e tenuto in dissoluzione allo stato di libertà (come è il caso del borato calcico), o che l'acido idroclorico non opera che come un dissolvente semplice (v. § 2.). L'acido idroclorico ha inoltre alcuni usi speciali per scoprire e per separare l'ossido argenteo, l'ossido mercurioso e l'ossido piombico (v. più sotto), come anche per riconoscere l'ammoniaca libera, alla formazione dei vapori bianchi di cloruro ammonico che esso forma quando s'incontra colla detta base allo stato di gaz.

§ 20.

2° Acido nitrico (NO^5).

Preparazione. All'acido nitrico del commercio, che per lo più contiene acido solfureo ed acido idroclorico, si aggiunge una dissoluzione di nitrato argenteo, finchè cessa di prodursi il precipitato di cloruro argenteo; si lascia che questo si raccolga in fondo al liquido, poi si decanta in una storta e si distilla fino a che vi rimanga un piccolo residuo. Il prodotto

della distillazione si allunga, se fa d'uopo, con acqua, finchè il suo peso specifico sia di 1,2.

Caratteri. Debbe questo acido essere senza colore, e non lasciare alcun residuo quando si evapora su di una lamina di platino. Il nitrato argentario ed il nitrato baritico non debbono produrvi verun intorbidamento. In queste prove non vuolsi impiegare l'acido concentrato, in cui precipitano i suddetti nitrati.

Usi. Serve in primo luogo quest'acido come dissolvente chimico dei metalli, degli ossidi, dei solfuri, degli ossisali, ecc. La sua proprietà di disciogliere i metalli ed i solfuri dipende dall'ossidazione che esso ne produce cedendo loro una parte d'ossigeno: gli ossidi prodotti si disciolgono poi nell'acido non decomposto. Per lo più gli ossidi metallici si disciolgono nell'acido nitrico allo stato di nitrato; così pure i sali insolubili nell'acqua, i cui acidi sono deboli, vi si disciolgono mentre la base si converte in nitrato, e l'acido si trova isolato. I sali insolubili, il cui acido è fisso, vi si disciolgono allo stesso modo che nell'acido idroclorico. — Serve inoltre l'acido nitrico quale mezzo ordinario di ossidazione, per esempio, per convertire l'ossido ferroso in ossido ferrico, per decomporre l'acido idroiodico ed i ioduri, ecc.

§ 21.

3° Acido idrocloro-nitrico (NO^4 , Cl).

Preparazione. Si mescola una parte d'acido nitrico puro con 3 o 4 parti di puro acido idroclorico.

Usi. L'acido nitrico e l'acido idroclorico si decompongono: ne risultano cloro, acido iponitrico (NO^4) ed acqua. Questa decomposizione cessa quando il liquido è saturo di cloro, e ricomincia tosto che il cloro viene ad eliminarsi, sia perchè scacciato per forza del calore, sia perchè si combina con qualche corpo. V'ha dunque in questo miscuglio

una sorgente continua di cloro, ed inoltre dell'acido iponitrico, combinazione la quale è pronta a cedere ossigene. Per queste condizioni l'acido idrocloro-nitrico è il più potente mezzo di cui ci serviamo per disciogliere i metalli, quelli eccettuati i quali formano composti insolubili col cloro (12). Usasi principalmente a disciogliere l'oro ed il platino, metalli insolubili tanto nell'acido nitrico che nell'acido idroclorico; come pure per la decomposizione di molti solfuri metallici, per esempio, del cinnabro, ecc.

§ 22.

4° *Acido acetico* ($C^4H^3O^3=A$) (13).

Preparazione. Si mescolano 40 parti di acetato piombico neutro cristallizzato con 3 parti di solfato sodico *sforito*: poni il miscuglio in una storta, e vi si versa sopra un miscuglio freddo di $2 + \frac{1}{2}$ parti di acido solforico e di altret-

(12) Recentemente il sig. Baudrimont ha istituite alcune ricerche intorno all'acqua regia, dirette a scoprire la cagione del suo potere ossidante: eccone in poche parole i risultamenti. Un miscuglio di due parti in peso di acido nitrico e tre di acido idroclorico del commercio, fornisce alla temperatura di $+86^\circ$ un gaz rosso, il quale può venire isolato da ogni sostanza estranea col passare attraverso un tubo curvo immerso nel ghiaccio pesto: le prime porzioni di gaz sono miste di acido idroclorico, le ultime sono pure. Questo gaz scolora la carta di tornasole secca, la arrossa se è umida; è solubile nell'acqua che ne prende, a 0° , 121 volte il suo volume: esso attacca molti metalli, l'oro, il platino: l'arsenico e l'antimonio vi bruciano: esso è però quasi senza azione sul fosforo anche sotto l'influenza del calore. Sotto l'azione di un miscuglio frigorifico il gaz di cui parliamo si condensa in un liquido che è rosso scuro, bolle a $-7^\circ,2$, ed a -8° ha una densità di 1,3677. Esso attacca tutti i metalli; coll'argento metallico, ottenuto mediante la riduzione per via umida, detuona e sparisce. Questo gaz che il sig. Baudrimont chiama *acido cloronitrico* avrebbe per formola NO^3Cl^2 , e potrebbe considerarsi come acido nitrico, in cui a due equivalenti di ossigene si sostituiscono due equivalenti di cloro (V. *Journ. de Pharm.* 1844. n° 1.).

(13) Gli acidi organici in genere s'indicano colla loro lettera iniziale contrassegnata da una linea postavi sul vertice. $\bar{A}$ indica l'acido acetico come $\bar{T}$ indica l'acido tartarico, $\bar{O}$ l'acido ossalico e così di seguito. T .

tanto d'acqua, e distillasi fino a secco. È conveniente di porre tra il recipiente e la storta un refrigerante; il migliore è quello di Liebig (14).

Caratteri. L'acido acetico deve evaporarsi senza residuo: l'acido idrosolforico e le dissoluzioni di argento e di barita non debbono intorbidarlo se convenientemente allungato: l'acqua di barita non deve produrre verun precipitato quando anche si abbia fatto bollire l'acido acetico con acido nitrico; se ciò avvenisse, il che indicherebbe che l'acido acetico conteneva acido solforoso, lo si deve rettificare dopo averlo fatto digerire su d'un poco di soprossido piombico. (ossido pulce di piombo, PbO^2). La dissoluzione d'indaco scaldata con acido acetico non deve decolorarsi (vedi § 104. a.),

Usi. Si adopera l'acido acetico nell'analisi qualitativa, soprattutto perchè esso possiede un potere dissolvente diverso per diverse sostanze, così esso serve a distinguere l'ossalato dal fosfato calcico. Si adopera inoltre l'acido acetico per acidulare i liquidi, sempre che si vogliano evitare gli acidi minerali.

§ 23.

5° Cloruro ammonico (NH^4 , Cl) (15).

Preparazione. Ordinariamente basta sottoporre il sale ammoniac del commercio ad una seconda cristallizzazione per

(14) L'apparato refrigerante di Liebig consiste in un cilindro di latta munito di due turaccioli, attraverso i quali si fa passare il tubo adduttore dell'apparato distillatore. Fra questo tubo, ed il cilindro di latta rimane perciò uno spazio, in cui mediante due tubi di vetro comunicanti con esso spazio attraverso i due turaccioli, si determina una corrente continua d'acqua fredda, la quale procede ascendendo dalla parte che è vicina al recipiente verso quella che è vicina al vaso da cui emanano i vapori.

T.

(15) L'autore ammette il radicale ammonio NH^4 , il quale combinato col cloro forma il cloruro ammonico o sale ammoniac. Secondo la teoria che non ammette l'ammonio, dovrebbe esprimersi la composizione di questo sale NH^3 , HCl, la quale si leggerebbe idroclorato d'ammoniaca.

T.

averlo puro. Se esso contiene ferro si aggiunge alla sua dissoluzione un poco di solfuro ammonico, si lascia riunire il precipitato, si filtra, poi vi si aggiunge acido idroclorico fino a che essa sia leggermente acida, si fa bollire, si filtra, si satura con ammoniaca e si fa cristallizzare. Per l'uso di reagente si discioglie una parte di sale in 8 parti d'acqua.

Caratteri. Questo reagente evaporato su d'una lamina di platino non deve lasciar residuo. — Il solfuro ammonico non vi deve produrre cangiamento di sorta. La sua reazione debb'essere affatto quale di un corpo neutro.

Usi. Il sale ammoniaco serve principalmente a tenere in dissoluzione alcuni ossidi metallici, quali l'ossido manganoso, la magnesia ed alcuni sali, come il tartrato calcico, mentre si precipitano altri ossidi o sali col mezzo dell'ammoniaca. Un tal uso del sale ammoniaco si fonda sulla tendenza dell'ammoniaca a fare sali doppi. Inoltre il cloruro ammonico serve a distinguere tra di loro molti precipitati, i quali si rassomigliano, per esempio, il precipitato insolubile di fosfato ammonico magnesico dagli altri precipitati di magnesia; finalmente esso è impiegato a precipitare alcuni corpi solubili nella potassa ed insolubili nell'ammoniaca quando essi trovansi in una dissoluzione potassica, come l'allumina, l'ossido cromatico: in tal caso esso si decompone in presenza della potassa, si forma cloruro potassico, acqua ed ammoniaca. Impiegasi altresì il sale ammoniaco per precipitare il platino allo stato di cloruro platinico-ammonico.

C. REAGENTI CHE SERVONO A DISTINGUERE OD A CARATTERIZZARE
I GRUPPI DEI CORPI.

§ 24.

1° *Carte reagenti.* « *Carta di tornasole.*

Preparazione. Si pone in digestione in 6 parti d'acqua una parte di tornasole del commercio; si divide il liquido otte-

nuto ed intensamente colorato in due parti: in una si satura l'aleali libero coll'agitarla col mezzo d'un bastoncino di vetro intriso nell'acido solforico debole, finchè il suo colore si sia fatto rosso; allora vi si aggiunge l'altra parte ancor colorata in azzurro; si versa il miscuglio in una capsula, e vi si immergono delle strisce di carta sottile senza colla. Pongonsi queste strisce a seccare sopra fila tese; esse non debbono essere nè troppo chiare, nè troppo intensamente colorate.

Usi. Serve la carta tinta col tornasole a riconoscere nei liquidi la presenza degli acidi liberi i quali la colorano in rosso. Debbesi avvertire che un tal cangiamento vien pur anche prodotto dai sali neutri della maggior parte degli ossidi metallici.

β *Carta di tornasole rossa.*

Preparazione. Si agita la tintura azzurra di tornasole con un bastoncino di vetro bagnato nell'acido solforico debole finchè il suo colore si faccia rosso, poi vi si bagnano strisce di carta non collata; dopo l'essiccazione esse debbono essere di un color rosso deciso.

Usi. Gli alcali puri e le terre alcaline, le combinazioni dello zolfo con questi corpi, i carbonati alcalini, come pure i sali solubili di alcuni acidi deboli, principalmente dell'acido bórico, riconducono il colore rosso di questa carta all'azzurro del tornasole: quindi essa serve in generale a riconoscere la presenza dei corpi accennati.

γ *Carta di georgina.*

Preparazione. Si fanno bollire nell'acqua, oppure si fanno digerire nell'alcool i petali della *georgina purpurea*: nella tintura fredda s'immergono strisce di carta non collata. La tintura debb'essere bastantemente colorata perchè la carta

conservi, anche secca, un colore azzurro violaceo, il quale non sia tuttavia troppo scuro. Se la tintura riuscisse tendente al rosso vi si dovrebbe aggiungere una piccolissima quantità d'ammoniaca.

Usi. La carta tinta colla georgina diventa rossa per l'azione degli acidi, e di un bel verde per quella degli alcali: essa è perciò di un impiego assai comodo, perciocchè fa le veci ad un tempo della carta azzurra di tornasole e della rossa. Se ben preparata, essa è altrettanto sensibile per gli acidi che per gli alcali. Le dissoluzioni alcaline concentrate la colorano in giallo, perciocchè ne distruggono la materia colorante.

δ Carta di curcuma.

Preparazione. Si fa digerire, quindi si scalda una parte di radice contusa di curcuma in 6 parti di alcool debole, ed in questa tintura s'immergono strisce di carta sottile. Dopo l'essiccazione il colore di questa debb'essere un bel giallo chiaro.

Usi. Serve la carta così preparata a riconoscere gli alcali, ecc. come la carta rossa di tornasole, e la carta di georgina: il suo colore si cangia per tali sostanze in bruno: essa non è così sensibile come le altre carte reagenti, ma il suo cangiamento di colore è caratteristico, e serve soprattutto in caso che si debba esplorare la reazione di un liquido colorato: egli è perciò difficile poterne fare a meno. Pongasi mente, che alcuni corpi che non sono nel novero di quelli che furono già enumerati (vedi carta di tornasole rossa), siccome l'acido borico, la colorano essi pure in bruno.

Le carte reagenti si conservano tutte tagliate a nastrelli in scatole od in vasi di vetro chiusi.

§ 25.

2° Acido solforico (SO^3).

Nelle analisi qualitative puossi adoprare l'acido solforico ordinario, non contenente arsenico e privato d'acido nitrico mediante la bollizione. Se esso contiene arsenico è d'uopo purificarlo come siam per dire, prima di adoprarlo alla ricerca dell'arsenico nell'apparato di Marsh: si allunga con 6 volte il suo peso d'acqua, poi si satura di solfido idrico; si lascia in riposo in un luogo caldo finchè sia diventato limpido; poi si filtra, dopo del che fassi bollire finchè cessi il suo odore, e si conserva per gli usi.

Caratteri. L'acido solforico bollito con una leggera dissoluzione di indaco non la deve scolorare: con zinco puro ed acqua deve svolgere del gaz idrogeno, che condotto in un tubo di vetro scaldato a rosso non deve dare indizio d'arsenico (vedi § 97. d.).

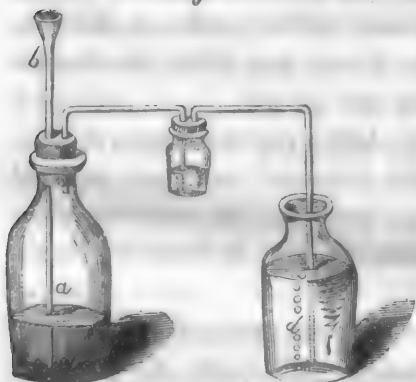
Usi. L'acido solforico possiede una forte affinità pel maggior numero delle basi, maggiore di quella del più degli acidi: serve perciò a scacciare ed isolare questi ultimi, principalmente gli acidi fosforico, borico, idroclorico, nitrico, acetico. — Serve inoltre ad isolare il iodio dei ioduri metallici, mentre che esso ossida il metallo a dispendio del suo ossigene, e produce acido solforoso. La grande affinità dell'acido solforico per l'acqua lo rende atto a decomporre molti corpi i quali non possono esistere allo stato anidro (per esempio l'acido ossalico). Per tal uso vuolsi un acido concentrato: i prodotti della decomposizione indicano di qual corpo si tratti. L'acido solforico serve ancora a svolgere buon numero di gaz, principalmente l'idrogeno, il solfido-idrico: quest'acido è poi reagente speciale della barita, della stronziana, del piombo che esso precipita; per tale uso adoprasì un acido allungato con 4 parti d'acqua.

§ 26.

3° Solfido idrico (HS).

Preparazione. Si getta a poco a poco in un crogiuolo incandescente un miscuglio intimo di 32 parti di limatura di ferro e 21 di fiori di zolfo, colla precauzione di non gettarne una nuova porzione prima che l'ultima che si gettò sia diventata incandescente. Al fine dell'operazione si lascia

Fig. 3. il crogiuolo coperto ancor



qualche tempo nel fuoco. Se si possiede un fornello a mantice, od un fornello a vento, ottiensì un solfuro di ferro più puro e migliore, ponendo in un crogiuolo di Hesse della tornitura di ferro, scaldandola a rosso bianco, ed aggiungendovi poi a rifrat-

te porzioni dei pezzi di zolfo, finchè tutta la massa sia cangiata in solfuro. È conveniente di praticare un foro nel fondo del crogiuolo, il solfuro mano mano che si forma, fonde, e passando pel foro cade sotto la graticola del forno, dove si può raccogliere in un vaso opportuno. La sostanza preparata nell'uno o nell'altro modo si rompe in pezzi, si pone in un matraccio *a* con acqua, e per mezzo dell'imbuto *b* vi si aggiunge acido solforico concentrato. Il gaz che si sviluppa passa a lavarsi nel vaso *c*.

L'acqua idrosolforata si prepara conducendo il gaz in acqua bollita e fredda *d*, finchè questa ne sia compiutamente satura. Per riconoscere se la saturazione è compiuta il meglio è chiudere il vaso col pollice d'una mano ed agitarla con precauzione. Se il dito sente dopo di ciò una pres-

sione dal di dentro all'infuori, la saturazione è compiuta; se al contrario la pressione si fa sentire dal di fuori all'interno, è segno che l'acqua può ancora disciogliere una nuova quantità di gaz. L'acqua idrosolforata deve conservarsi in un vaso perfettamente chiuso, altrimenti essa si scompone assai prontamente: essa si conserva lungo tempo quando, tosto dopo averla preparata, s'introduce in piccoli fiaschetti, i quali chiusi con buoni turaccioli si tengono col collo in giù immersi nell'acqua. Questo reagente debb'essere limpido, possedere in alto grado l'odore del solfido idrico, e col cloruro ferrico deve produrre un abbondante precipitato di zolfo. L'ammoniaca non deve colorarlo in nero.

Usi. Il solfido idrico ha una grande tendenza a decomporci in presenza degli ossidi metallici con produzione di acqua e di solfuri: questi essendo per lo più insolubili nell'acqua, ne segue che la reazione del solfido idrico serve a precipitare i metalli dalle loro dissoluzioni. Le condizioni sotto le quali hanno luogo queste precipitazioni sono differenti per modo, che per la loro differenza possono dividersi in gruppi i corpi che sono precipitati da questo reagente, siccome verrà detto in appresso. Il solfido idrico è perciò un mezzo prezioso per distinguere i corpi in gruppi principali. Alcuni tra i precipitati prodotti dal solfido idrico (solfuri) hanno un colore loro proprio, per cui possono distinguersi i metalli che li produssero: tra questi, i principali sono lo stagno, l'antimonio, l'arsenico, il cadmio, il manganese, lo zinco (vedansi i particolari nella sezione 3^a): a cagione della facilità colla quale si decompone, il solfido idrico serve come mezzo di riduzione per molti corpi: così i sali ferrici vengono per l'azione sua cangiati in sali ferrosi, l'acido cromatico in ossido cromatico, ecc. Queste riduzioni sono accompagnate dalla separazione di zolfo sotto forma di una polvere bianca leggera.

§ 27.

4° Idrosolfato di solfuro ammonico (NH_4S , IIS).

Preparazione. Si fa passare del solfido idrico entro ammoniaca liquida fino a compiuta saturazione, cioè finchè essa non cagioni più precipitato nel solfato magnesico. Questo reagente deve conservarsi in vasi ben chiusi, perchè in contatto dell'aria si decompone.

Caratteri. L'idrosolfato di solfuro ammonico è da principio incolore, e non dà precipitato di zolfo quando vi si aggiunge un acido. In contatto dell'aria si colora in giallo per la formazione di un poco di polisolfuro ammonico (NH_4S_5). Questa colorazione però non fa che il reagente non possa più venire impiegato, purchè si ponga mente che l'aggiunta di un acido ne precipita zolfo. Il solfuro ammonico debb'essere limpido, volatilizzarsi senza lasciar residuo, e come fu detto, non precipitare le dissoluzioni magnesiche.

Usi. Fu già detto che gli ossidi metallici che sono precipitati dal solfido idrico si dividono in gruppi, dipendenti dalle condizioni che si richiedono perchè la loro precipitazione abbia luogo. Tra queste debbono annoverarsi la presenza o l'assenza di un alcali: il che vale a dire che alcuni metalli sono precipitati dal solfido idrico allora soltanto che la loro dissoluzione è alcalina, per la ragione che i loro solfuri sono solubili negli acidi: altri non sono precipitati che in liquidi acidi, perchè i loro solfuri sono solubili nei solfuri alcalini. L'idrosolfato di solfuro ammonico (che per amore di brevità diremo d'ora, anzì solfuro ammonico) può essere considerato come un reagente in cui trovansi ad un tempo ed esercitano la loro azione il solfido idrico e l'ammoniaca: esistono perciò in questo reagente le condizioni necessarie per la precipitazione dei metalli del primo gruppo, e le condizioni pur anche per le quali i corpi del secondo gruppo

non si precipitano, o precipitati in seno ad un liquido acido si ridisciolgono, pel qual fine basta il porli in digestione nel reagente di cui parliamo. Per quest'ultimo uso il solfuro ammonico deve in alcuni casi contenere un eccesso di zolfo. Oltre i solfuri metallici, la cui precipitazione dipende dall'azione contemporanea del solfido idrico e dell'ammoniaca, il solfuro ammonico precipita per la sola influenza dell'ammoniaca l'ossido cromico, e l'allumina allo stato di idrato, come pure quelle sostanze le quali sono tenute in dissoluzione per la sola influenza d'un acido libero, come il fosfato calcico disciolto nell'acido idroclorico.

§ 28.

5° Solfuro potassico ($\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 2\text{KS}^2$).

Preparazione. Questo reagente non si deve conservare; è d'uopo prepararselo ogni qual volta vuolsi adoprare, disciogliendo alquanto zolfo in una dissoluzione di potassa caustica. Per aver sempre un reagente costante si divida in due parti eguali una dissoluzione di potassa caustica; una parte si faccia bollire con un eccesso di zolfo, si decanti il liquido fortemente colorato in giallo, e vi si aggiunga l'altra metà di dissoluzione potassica che erasi tenuta in serbo.

Usi. Usasi il solfuro potassico in luogo del solfuro ammonico per separare il solfuro ramico dai solfuri metallici solubili nei solfuri alcalini, quale è il solfuro stannico; perciocchè il solfuro ramico non è affatto insolubile nel solfuro ammonico.

§ 29.

6° Potassa (KO).

Preparazione. Si discioglie un'oncia di carbonato potassico puro (§ 30.) in 12 once d'acqua; ponsi la dissoluzione a bollire in un vaso di ferro ben pulito, e mentre dura la bollizione vi si aggiunge a piccole porzioni dell'idrato calcico

finchè un po' di liquido filtrato non faccia più effervescenza aggiungendovi acido idroclorico (per 2 parti di carbonato potassico si adopera circa 4 parte di calce caustica convertita in idrato). A tal punto si ritira il vaso dal fuoco; quando si opera come abbiám detto, il carbonato calcico che si forma si precipita tosto in fondo del vaso: si versa il liquido su d'una tela, e dopo la filtrazione si evapora rapidamente in un vaso di ferro, o meglio in un vaso di argento, fino a che non ne rimangono più che 4 oncie, ed abbia perciò la densità di 1,33. La dissoluzione di potassa si conserva in modo conveniente entro bottigliette, le quali vengono chiuse esattamente da un coperchio che involuppa il loro collo, e vi si adatta a fregamento: quando non si hanno bottiglie così fatte si usano ampolle chiuse con turacciolo di vetro, avendo l'attenzione d'involuppare questo con un foglio di carta sottile prima che venga introdotto nel collo dell'ampolla. Questa precauzione è necessaria per impedire che il turacciolo si faccia aderente, e non possa più venir estratto (16).

Caratteri. La dissoluzione di potassa debb'essere incolora; saturata con acido nitrico (il che debbe accadere con poca

(16) La preparazione della potassa caustica allo stato di dissoluzione propria a servire come reagente è cosa alquanto difficile e richiede molte precauzioni, malgrado le quali è rarissimo che si ottenga un prodotto purissimo. Schubert ha dato un metodo, seguendo il quale pare debbano evitarsi tutte le sostanze che rendono ordinariamente impuro questo reagente: esso consiste nel fare una dissoluzione di cristalli di solfato potassico puro in una dissoluzione concentrata quanto più si può di barita caustica, ed aggiungere solfato potassico finchè non si produca più un precipitato. Si distrugge l'eccesso che debb'essere poco considerevole di solfato potassico col mezzo di una dissoluzione debole di barita; si filtra, si evapora rapidamente e si tiene il liquido per uso di reagente.

Se si avesse aggiunto un eccesso di barita, questa si potrebbe eliminare col mezzo dell'evaporazione, durante la quale essa si precipiterebbe allo stato di carbonato. La qual cosa però meglio è che si schivi, perchè sarebbe d'uopo dopo l'evaporazione ripigliare il residuo con acqua ed evaporare nuovamente, il che non si potrebbe fare senza la produzione di un poco di carbonato potassico.

o nessuna effervescenza), non deve dare precipitati nè col cloruro baritico, nè col nitrato argentario: di più questa dissoluzione nitrica evaporata a secco deve dare un residuo che scaldato fortemente si ridisciolga compiutamente nell'acqua, il che vuol dire che non contiene silice. La dissoluzione scaldata con egual volume di una dissoluzione di sale ammoniacco non deve intorbidarsi.

Usi. Per la sua grande affinità per gli acidi, la potassa caustica decompone i sali della maggior parte delle basi, e ne precipita tutte quelle che sono insolubili nell'acqua. Tra queste alcune si ridisciolgono per un eccesso di potassa, come l'allumina, l'ossido cromatico, l'ossido piombico; altre non vi si ridisciolgono, quali l'ossido ferrico, l'ossido bismutico, ecc. Per ciò la potassa caustica fornisce un mezzo per separare alcuni ossidi gli uni dagli altri. — La potassa discioglie inoltre molti sali (per esempio, il cromato piombico), alcune combinazioni di zolfo, ecc. e serve perciò alla loro separazione da altri corpi, ed a distinguerle. — Tra i precipitati prodotti dalla potassa caustica molti hanno un loro carattere particolare di colore, od altre proprietà distintive, quali l'ossido manganoso, l'ossido ferroso, l'ossido mercurioso, ecc.; il loro manifestarsi guida perciò a riconoscere i metalli ai quali essi corrispondono. La potassa scaccia l'ammoniaca dalle sue combinazioni; questa resa libera si può conoscere al suo odore ed alle sue reazioni sui colori vegetali, ecc.

§ 30.

7° Carbonato potassico (KO , CO^2).

Preparazione. Si decompone a calor rosso in un vaso di ferro il tartaro delle botti ben lavato, finchè la massa sia compiutamente carbonizzata: fassi bollire il residuo con acqua, si filtra il liquido e si evapora in un vaso di ferro pulito fino a secco, agitandolo verso il fine dell'evaporazione: il sale

secco si conserva in vaso ben chiuso. Per servirsene se ne discioglie una parte in 5 parti d'acqua.

Caratteri. Sia questo sale affatto bianco: la sua dissoluzione saturata con acido nitrico non s'intorbidì nè pel nitrato argenteo, nè pel cloruro baritico; saturata con acido nitrico ed evaporata a secco, lasci essa una massa che si disciolga nell'acqua senza verun residuo (questo indicherebbe la presenza della selce).

Usi. Il carbonato potassico precipita tutte le basi (ad eccezione degli alcali) allo stato di carbonato o di ossido; quelle basi che allo stato di bicarbonato sono solubili nell'acqua, non sono precipitate compiutamente che mediante la bollizione. Molti precipitati prodotti dal carbonato potassico possiedono un colore loro proprio per cui essi servono a condurre alla conoscenza dei metalli corrispondenti. — La dissoluzione di carbonato potassico serve inoltre a decomporre molti sali insolubili a base di terra alcalina o di ossido metallico, quelli principalmente che sono formati da acidi organici: questi sali, mediante la bollizione col carbonato potassico, vengono cangiati in carbonati, mentre il loro acido si combina colla potassa e trovasi così nella dissoluzione. Il carbonato potassico serve oltre a ciò a saturare gli acidi liberi per ottenerli allo stato di sale potassico, ed ha poi un uso speciale per la precipitazione del platino dalle dissoluzioni contenenti acido idroclorico.

§ 31.

8° Ammoniaca (NH^3).

Preparazione. Si idratano 4 parti di calce caustica con $1 + \frac{1}{3}$ parte d'acqua: si mesce l'idrato in un pallone di vetro con 5 parti di sale ammoniaco polverizzato, e vi si aggiunge ancora a poco a poco tant'acqua che basti perchè il miscuglio, scuotendolo, si prenda in grumi. Ponsi allora il pallone

su d'un bagno di sabbia, e vi si adattano tubi i quali lo facciano comunicare con un apparato da lavare il gaz, e con un vaso dove questo si condensi, come abbiám detto pel solfido idrico (§ 26.). Per lavare il gaz basta poca acqua: nel vaso che serve alla condensazione si pongono 40 parti di acqua: è conveniente immergere questo vaso nell'acqua fredda.

Così disposto essendo l'apparato, si scalda lentamente il pallone: il gaz svolgesi prontamente. Si continua l'operazione finchè più non si osservi svolgimento di gaz, al qual punto si apre tosto il pallone perchè non si faccia riassorbimento. La dissoluzione ammoniacale contenuta nell'apparato di lavatura è impura; quella che è contenuta nel secondo vaso è pura, e contiene presso a poco 16 % di ammoniaca: il suo peso specifico è presso a poco 0,93. Si conserva questo liquido in bottiglie chiuse con turacciolo smerigliato.

Caratteri. L'ammoniaca liquida debb'essere incolore; non deve lasciare il menomo residuo quando si sottopone all'evaporazione in un vetro da orologio; non deve intorbidare l'acqua di calce, e saturata con acido nitrico non deve precipitare nè il cloruro baritico, nè il nitrato argentario, nè venir colorata dal solfido idrico.

Usi. L'ammoniaca è nel numero dei reagenti che hanno un impiego frequentissimo. Serve soprattutto a saturare i liquidi acidi, a precipitare molti ossidi metallici e terrosi, ed a separarli gli uni dagli altri, essendo che molti fra essi si disciolgono in un eccesso di ammoniaca allo stato di sali doppi ammoniacali (quali sono gli ossidi di zinco, cadmio, argento, rame, nickel, cobalto), ed altri vi sono insolubili. I precipitati e le dissoluzioni ammoniacali hanno colori propri che servono di indizio per conoscere i metalli.

Molti ossidi, che l'ammoniaca precipita dalle loro dissoluzioni neutre, non sono precipitati quando si trovano in una

dissoluzione acida, la loro precipitazione essendo impedita dal sale ammoniacale formatosi (Vedi § 23.).

§ 32.

9° Carbonato ammonico (NH_4O , CO_2).

Preparazione. Si prende del sesquicarbonato ammonico, che non abbia odore di olio empireumatico animale, quale si prepara in grande per mezzo della sublimazione del sale ammoniaco colla creta: se ne tolgono accuratamente i strati superficiali, e se ne discioglie una parte in 4 parti d'acqua a cui si sia aggiunta una parte di ammoniaca liquida.

Caratteri. Il carbonato ammonico debb'essere compiutamente volatile; saturato con acido nitrico, non deve dare verun precipitato nè colle dissoluzioni baritiche, nè colle argentiche; il solfido idrico non deve nè colorarlo, nè produrvi verun precipitato.

Usi. Come il carbonato potassico, precipita il carbonato ammonico il maggior numero degli ossidi metallici e delle terre. Molte volte la precipitazione non è compiuta che per mezzo della bollizione. Alcuni precipitati si ridisciolgono in un eccesso di reagente. Discioglie il carbonato ammonico molti ossidi allo stato di idrato e somministra così un mezzo di separazione dei medesimi da altri che sono insolubili, la qual proprietà riposa sulla tendenza dei sali ammoniacali a formare sali doppi, i quali non si decompongono, nè per l'ammoniaca, nè pel carbonato ammonico.

Come l'ammoniaca caustica, e per le stesse ragioni, il carbonato ammonico non precipita molti tra gli ossidi metallici quando sono contenuti in una dissoluzione acida, e li precipita se la dissoluzione è neutra (vedi § 31.): serve nelle analisi a separare la calce, la barita, la stronziana dalla magnesia, essendo che quest'ultima non può venir precipitata in presenza dei sali ammoniacali.

§ 33.

10° Cloruro baritico (BaCl).

Preparazione. Si mescono 6 parti di spato pesante (solfato baritico), una parte di carbone in polvere, ed $4 + \frac{1}{2}$ parte di farina, e si espone il miscuglio in un crogiuolo di Hesse, ad un calore tanto forte quanto è possibile. Si tritura la massa raffreddata; ai $\frac{9}{10}$ di essa si aggiunge 4 volte il suo peso d'acqua, e si fa bollire il miscuglio; poi si satura con acido idroclorico finchè non si sprigioni più solfido idrico, ed il liquido manifesti una reazione acida: allora vi si aggiunge la $\frac{1}{10}$ parte della massa che erasi posta in disparte, si fa bollire ancora alcun poco, si filtra e si fa cristallizzare il liquido leggermente alcalino. Si pongono i cristalli a digerire nell'alcool, e si lavano con questo liquido, poi si ridisciolgono nell'acqua e si fanno nuovamente cristallizzare. Per uso di reagente si discioglie una parte del sale ottenuto in 10 parti di acqua.

Caratteri. Il cloruro baritico non deve apportar mutazione nei colori vegetali; la sua dissoluzione non deve colorarsi o venire intorbidata nè dal solfido idrico, nè dal solfuro ammonico. L'acido solforico puro ne deve precipitare tutto ciò che è fisso, sicchè filtrando in seguito debbesi ottenere un liquido che si evapori senza lasciar residuo.

Usi. La barita forma sali solubili con molti acidi; con altri ne forma degli insolubili: essa è perciò un mezzo per distinguere e separare i primi dai secondi. I precipitati baritici si comportano cogli acidi in vario modo; perciò gli acidi che sono precipitati dalla barita si dividono per tal modo in classi, ed alcuni tra di essi possono essere direttamente riconosciuti. Per riconoscere gli acidi e principalmente per svelare la presenza dell'acido solforico, è il cloruro baritico uno tra i più preziosi reagenti.

§ 34.

11° Nitrato baritico (BaO , NO^5).

Preparazione. Si fa bollire una dissoluzione poco concentrata di cloruro baritico, e vi si aggiunge del carbonato ammonico finchè più non si produce verun precipitato, ed il liquido reagisce alquanto alcalino. Si lava accuratamente il carbonato baritico ottenuto, e se ne satura dell'acido nitrico fino a che il liquido non abbia più reazione acida, il quale si evapora e si fa cristallizzare. Per uso di reagente disciogliesi una parte di nitrato in 40 parti d'acqua. I caratteri di purezza del nitrato baritico sono quelli del cloruro baritico. La sua dissoluzione non deve venire intorbidata dal nitrato argentario.

Usi. Il nitrato baritico serve agli stessi usi pei quali si adopera il cloruro baritico; esso è preferito ogni qual volta non vuolsi avere verun cloruro metallico nella dissoluzione.

§ 35.

12° Cloruro calcico (CaCl).

Preparazione. Si saturi acido idroclorico debole e caldo con carbonato calcico finchè scompaia la reazione acida: si aggiunga alla dissoluzione un poco di ammoniaca, e si lasci il tutto per alcune ore in qualche luogo caldo: dopo ciò si filtri il liquido, si aggiunga carbonato ammonico finchè tutta la calce sia precipitata, e si lavi accuratamente il carbonato calcico ottenuto: si scaldi quindi un miscuglio di una parte di puro acido idroclorico e 3 di acqua, e vi si aggiunga tanto del carbonato calcico così ottenuto che basti perchè il liquido non abbia più reazione acida; si faccia bollire ancora un poco, si filtri e si conservi la dissoluzione come reagente.

Caratteri. Il cloruro calcico debb'essere neutro, non deve colorarsi pel solfuro ammonico; la potassa e l'idrato calcico non ne debbono estrarre ammoniaca.

Usi. Il cloruro calcico ha presso a poco le stesse reazioni che il cloruro baritico, e serve a dividere in gruppi gli acidi organici, con alcuni dei quali esso somministra precipitati insolubili, mentre con altri ne produce dei solubili. Come abbiain detto per i precipitati baritici, vi sono certe condizioni le quali si richiedono perchè si formino i precipitati calcici, e queste condizioni servono a fare delle suddivisioni nel gruppo degli acidi che precipitano la calce.

§ 36.

13° Nitrato argentario (AgO , NO^5).

Preparazione. Si disciolga nell'acido nitrico dell'argento contenente rame, per esempio, una moneta d'argento: si evapori la dissoluzione fino a siccità, e si fonda il residuo in una capsula di porcellana sulla fiamma della lampada a spirito, finchè tutto il nitrato ramico sia decomposto, il che si riconosce alla compiuta disparizione del colore verde del sale in ogni suo punto; una porzione di esso disciolta nell'acqua non debbesi più colorare in azzurro per l'ammoniaca. Si fa bollire con acqua la massa raffreddata, si filtra la dissoluzione, si evapora e si fa cristallizzare. Una parte di nitrato argentario cristallizzato disciolta in 20 parti d'acqua serve ad uso di reagente. L'ossido ramico separato mediante la filtrazione contiene sempre alquanto argento, che si ricupera disciogliendo questo residuo in acido nitrico, e precipitando l'argento allo stato di cloruro.

Caratteri. L'acido idroclorico aggiunto alla dissoluzione di nitrato argentario ne deve precipitare tutto ciò che è fisso: il liquido filtrato deve evaporarsi su d'un vetro d'orologio senza lasciare il benchè menomo residuo; questo stesso liquido non deve venir intorbidato dal solfido idrico.

Usi. L'ossido argentario forma con molti acidi sali solubili,

con altri forma combinazioni insolubili, quindi esso serve a riconoscere a qual gruppo appartengano gli acidi.

Le combinazioni insolubili d'argento sono per lo più solubili nell'acido nitrico allungato. Se ne eccettuano il cloruro, il ioduro, il bromuro ed il cianuro argentario: il nitrato argentario è per conseguenza un eccellente reagente per riconoscere la presenza degli idracidi corrispondenti alle dette combinazioni d'argento insolubili. — Molti precipitati di argento presentano un colore particolare (come il cromato e l'arseniato argentario), o si comportano in un modo proprio verso i reagenti o sotto l'influenza del calore (formiato argentario); quindi il nitrato argentario è di grande importanza per conoscere gli acidi in particolare.

§ 37.

14° Cloruro ferrico (Fe^2Cl^3).

Preparazione. Si scaldano 2 parti di acido idroclorico con 6 od 8 parti d'acqua, ed un eccesso di ferro privo affatto di ruggine, finchè cessa ogni svolgimento d'idrogeno: si decanta la dissoluzione, vi si aggiunge una parte di acido idroclorico, fassi bollire in un vaso assai ampio, e durante la bollizione vi si aggiunge a piccole porzioni dell'acido nitrico, finchè cessa ogni svolgimento di gaz ossido nitrico, e finchè una piccola porzione della dissoluzione mescolata con cianuro ferrico-potassico (§ 44.) non si colora più in azzurro. Un piccolo eccesso di acido nitrico non nuoce. Si allunga con acqua la dissoluzione, si porta alla bollizione, vi si aggiunge ammoniaca fino a reazione alcalina, e si lava il precipitato ottenuto (di ossido ferrico idratato) con acqua bollente. Si scalda quindi un miscuglio di $2 + \frac{1}{2}$ parti di acido idroclorico e 40 parti d'acqua, e vi si aggiungono piccole porzioni dell'ossido ferrico ancor umido, finchè più niente se ne discioglie anche

sotto l'influenza del calore. Si conserva la dissoluzione filtrata ad uso di reagente.

Caratteri. La dissoluzione di cloruro ferrico non deve contenere eccesso d'acido; una piccolissima quantità di ammoniaca deve produrvi un precipitato che più non si disciolga coll'agitazione; il cianuro ferrico-potassico non deve colorarla in azzurro.

Usi. Il cloruro ferrico serve a fornire caratteri mediante i quali gli acidi organici che non precipitano il cloruro calcico si possono dividere in nuovi gruppi, perciocchè esso produce precipitati coll'acido benzoico e coll'acido succinico, e non ne forma coll'acido acetico e coll'acido formico. I sali neutri a base di ossido ferrico di questi due ultimi acidi si disciolgono nell'acqua con un colore intensamente rosso, perciò il cloruro ferrico fornisce anche un mezzo per riconoscere la presenza dei detti acidi. Quanto al suo uso per decomporre i fosfati delle terre alcaline, al qual fine esso è convenientissimo, si veda § 101. a. 7°. Il cloruro ferrico serve infine a riconoscere la presenza dell'acido idroferrocianico, con cui esso forma dell'azzurro di Berlino.

2° REAGENTI PARTICOLARI PER VIA UMIDA

a. REAGENTI DELLE BASI

§ 38.

1° Solfato potassico (KO , SO^3).

Preparazione. Si fa cristallizzare il solfato del commercio; per uso di reagente si discioglie una parte di sale puro in 12 parti d'acqua.

Usi. La dissoluzione di solfato potassico precipita la barita e la stronziana allo stato di solfato insolubile nell'acqua, e serve perciò a riconoscere ed isolare queste basi: essa produce altresì un precipitato nelle dissoluzioni di calce affatto

concentrate, che però non si mostra che dopo qualche tempo; se la dissoluzione calcica è allungata non vi si produce verun precipitato. Il solfato potassico debbesi in alcune circostanze preferire all'acido solforico libero, perciocchè esso non altera la neutralità delle dissoluzioni.

§ 39.

2° Fosfato sodico (PO^5 , 2NaO , HO).

Preparazione. Si scalda l'acido fosforico impuro quale trovasi nel commercio (17), e vi si aggiunge una dissoluzione di carbonato sodico finchè cessi l'effervescenza, ed il liquido possenga una debole reazione alcalina; allora si filtra, si evapora fino a pellicola e si purifica il sale con cristallizzazioni ripetute. Per reagente s'impiega una dissoluzione di una parte di sale in 10 parti d'acqua. Questo sale non deve intorbidarsi per l'addizione di ammoniaca; i precipitati che vi si producono dalle dissoluzioni baritiche ed argentiche debbono disciogliersi senza residuo nell'acido nitrico debole.

Usi. Il fosfato sodico precipita tutte le terre alcaline e tutti gli ossidi metallici per via di doppia affinità: nelle analisi, dopo che si eliminarono gli ossidi metallici propriamente detti, serve il fosfato sodico a riconoscere la presenza delle

(17) Nei paesi nei quali si prepara il fosforo è possibile che si trovi in commercio dell'acido fosforico: presso noi sarebbe opera vana il cercarlo: per ottenere pertanto in altro modo il fosfato sodico si potrà procedere così: Si prenderanno ossa calcinate e ridotte in polvere, quindi vi si aggiungerà acido solforico allungato in quantità tale che non ne rimanga nulla allo stato di libertà. Si riconoscerà che non v'ha acido solforico libero, prendendo una porzione del liquido e versandovi entro acqua di barita fino a cessazione di precipitato: questo debb'essere interamente solubile nell'acido idroclorico, o lasciare soltanto un piccolissimo residuo dipendente dalla solubilità del solfato calcico. Si diluisce, se è d'uopo, la massa con acqua, poi si filtra: al liquido filtrato si aggiunge carbonato sodico fino a cessazione di precipitato e di effervescenza: si filtra e si fa evaporare la dissoluzione affine di ottenere il fosfato sodico che si purifica con ripetute cristallizzazioni.

terre alcaline in generale: e dopo che si eliminarono la barita, la stronziana e la calce, e si aggiunse ammoniaca al liquido da esplorarsi, serve il fosfato sodico a svelare la magnesina, che in tali circostanze si precipita allo stato di fosfato ammonico-magnesico.

§ 40.

3° Antimoniato potassico (KO , SbO^5).

Preparazione. Si mescolano 4 parti di antimonio metallico del commercio con 9 parti di nitro, si getta il miscuglio a piccole porzioni in un crogiuolo di Hesse scaldato a rosso, e si tiene questo ancora qualche tempo al fuoco; si fa bollire la massa con acqua finchè niente più si discioglie; si secca il residuo, se ne mescono 50 parti con 24 parti di carbonato potassico secco, e si espone il miscuglio in un crogiuolo di terra ad un buon calore rosso: si prende la massa e si conserva in un vaso chiuso.

Per ottenere la dissoluzione quale essa si richiede per reagente, si digerisce la detta massa in 20 parti d'acqua a dolce calore, si lascia raffreddare e si filtra. Fino ad un certo punto si può sostituire al reagente preparato nel modo che abbiamo indicato, il liquido che si ottiene facendo bollire nell'acqua l'*antimonio diaforetico non lavato* delle farmacie: i sali che vi si trovano oltre all'antimoniato potassico, non alterano quasi la sensibilità del reagente.

Usi. L'acido antimonico forma colla soda un sale pochissimo solubile; quindi l'antimoniato potassico è un mezzo per riconoscere la presenza del detto alcali. Si osservi che l'acido antimonico colle terre alcaline, e colla maggior parte dei metalli forma composti insolubili, e che in conseguenza non può servire per reagente della soda che quando il liquido da esplorarsi non contiene più che soda o potassa. — Vedansi le precauzioni da seguirsi nell'impiego di questo reagente al § 88.

§ 41.

4° Cromato potassico neutro (KO , CrO^3).

Preparazione. Si discioglie nell'acqua il bicromato potassico del commercio, e vi si aggiunge carbonato potassico finchè il liquido possenga una debole reazione alcalina, poi si fa cristallizzare il sale che è di color giallo: lavansi i cristalli e se ne discioglie una parte in 10 parti d'acqua. La dissoluzione debb'essere neutra.

Usi. Il cromato potassico decompone per doppia affinità pressochè tutti i sali metallici solubili; i cromati metallici così ottenuti sono per lo più poco solubili, e posseggono sovente un colore così particolare, che se ne argomenta facilmente qual è il metallo che li produsse. Il cromato potassico è il reagente speciale del piombo.

§ 42.

5° Cianuro potassico (KCy).

Preparazione. Si scalda dolcemente del prussiato potassico del commercio rimestandolo continuamente finchè esso abbia perduta tutta l'acqua di cristallizzazione: si polverizza allora e se ne mescono 8 parti con 3 parti di carbonato potassico affatto secco; si porta il miscuglio in un crogiuolo di Hesse, e meglio di ferro, scaldato a calor rosso, che si tiene ben coperto finchè la massa sia divenuta chiara e sia tranquilla e fusa; si versa questa in una capsula di porcellana riscaldata, ovvero in un vaso d'argento, o su d'una lamina di ferro pulita, colla precauzione di non versare in un col sale il ferro che si trova in fondo del crogiuolo sotto forma di minute particelle metalliche. Il cianuro potassico così ottenuto è assai appropriato per le analisi, quantunque esso contenga del cianato potassico, il quale col disciogliersi nell'acqua si converte in carbonato ammonico ed in carbonato

potassico (KO , $\text{C}^2\text{NO} + 4\text{HIO} = \text{KO}$, $\text{CO}^2 + \text{NH}^4\text{O}$, CO^2). La sua composizione si esprime colla formola $5\text{KCy} + \text{KO}$, CyO . Esso debb'essere affatto bianco; ad uso di reagente se ne discioglie a freddo una parte in 4 parti d'acqua.

Usi. Il cianuro potassico (contenente cianato potassico) produce, nel maggior numero dei sali metallici solubili, dei precipitati insolubili di cianuri metallici, ossidi o carbonati. Tra questi precipitati i primi sono solubili nel cianuro potassico, e si possono perciò separare per mezzo di questo reagente dagli ossidi e dai carbonati, i quali vi sono insolubili. Tra i cianuri metallici alcuni restano disciolti allo stato di cianuri doppi, anche in presenza dell'acido idrocianico libero; altri si combinano col cianogene per formare un nuovo radicale, e si combinano in tale stato col potassio con cui restano disciolti. Le combinazioni le più frequenti di questa natura sono i cianuri cobaltico-potassico, ferroso-potassico e ferrico-potassico: essi si distinguono dai cianuri doppi superiormente menzionati, in ciò che gli acidi allungati con acqua non ne separano cianuro metallico. Il cianuro potassico serve per conseguenza a distinguere i metalli che sono capaci di formare le combinazioni della prima categoria, da quelli che formano composti appartenenti alla seconda. Nel corso delle analisi questo reagente presta un soccorso assai importante per la separazione del nickel dal cobalto, e del rame dal cadmio (v. § 91. e 94.).

§ 43.

6° *Cianuro ferroso-potassico* ($\text{C}^6\text{N}^3\text{Fe} + 2\text{K} = \text{Cfy} + 2\text{K}$).

Preparazione. Questo reagente trovasi assai puro in commercio: se ne fa una dissoluzione di una parte in 12 parti d'acqua.

Usi. Il ferro-cianogeno forma col maggior numero dei metalli combinazioni insolubili nell'acqua, e per lo più dotate di colore particolare. Esse si generano quando il cianuro fer-

roso-potassico viene a reagire cogli ossisali metallici, o coi cloruri, ecc. Il metallo si sostituisce al potassio. Si distinguono pel loro colore particolare il cianuro ferroso-ramico, ed il cianuro ferroso-ferrico: quindi il cianuro ferroso-potassico è un reagente speciale pel rame e pel ferro.

§ 44.

7° *Cianuro ferrico-potassico* ($C^{12}N^6Fe^2 + 3K = 2Cfy + 3K$).

Preparazione. Si fa una dissoluzione di una parte di cianuro ferroso-potassico in 10 parti d'acqua, poi vi si fa passare una corrente di gaz cloro, finchè prendendone un poco ed aggiungendovi del cloruro ferrico non si produce più colore azzurro. Allora si concentra il liquido mediante l'evaporazione, vi si aggiunge un poco di carbonato potassico fino ad una debole reazione alcalina, si filtra e si lascia cristallizzare per raffreddamento. Per uso di reagente si discioglie una parte di sale cristallizzato in 10 parti d'acqua.

Usi. Il cianuro ferrico-potassico si decompone in contatto delle dissoluzioni degli ossidi metallici allo stesso modo che il cianuro ferroso-potassico: tra i composti che ne risultano, il cianuro ferroso-ferrico è caratterizzato dal suo colore particolare: perciò il cianuro ferrico-potassico è impiegato come reagente speciale dell'ossido ferroso. — Per tal uso si può questo reagente preparare estemporaneo coll'aggiungere a freddo ad una dissoluzione di cianuro ferroso-potassico dell'acido nitrico, agitando finchè il miscuglio non colori più in azzurro le dissoluzioni ferriche.

§ 45.

8° *Acido idrofluosilicico* ($3HFl + 2SiFl^3$).

Preparazione. Su d'un miscuglio di una parte di sabbia ed una di spato fluore, si versano 6 parti di acido solfo-

rico ordinario. Il miscuglio si fa in un pallone di vetro al cui collo si adatta un tubo a due curvaturei; l'estremità libera di questo tubo si fa giungere fino al fondo di un vaso assai alto in cui si sia messo uno strato di mercurio tale che il tubo vi s'immerga di qualche linea. Sul mercurio si versano quindi 4 parti di acqua. Lo svolgimento del gaz comincia di già a freddo, ma si favorisce ponendo il pallone in un bagno di sabbia moderatamente caldo. Ogni bolla di gaz che viene in contatto dell'acqua vi forma un precipitato di idrato di acido silicico: di tre equivalenti di fluoruro silicico uno si decompone con 3 equivalenti d'acqua, dando un equivalente di silice che si depone, ed acido idrofluorico che si combina con i due equivalenti di fluoruro silicico non decomposto ($3\text{SiF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = (3\text{HFl} + 2\text{SiF}_3) + \text{SiO}_3$). La separazione dell'idrato silicico rende il liquido gelatinoso, ragione per cui è d'uopo che il tubo s'immerga nel mercurio, perchè altrimenti troverebbesi prontamente ostrutto. Qualche volta, e specialmente verso il fine dell'operazione, la silice forma nel liquido specie di canali, pei quali il gaz fluosilicico passa senza subir decomposizione: a quest'inconveniente si para coll'agitare di quando in quando il liquido. Quando cessò lo svolgimento del gaz si versa la massa gelatinosa su d'una tela, se ne esprime il liquido, poi questo si filtra e si conserva per uso di reagente. L'acido idrofluosilicico così preparato, dilungato con due parti d'acqua non deve produrre verun precipitato nei sali di stronziana.

Usi. L'acido idrofluosilicico si decompone colle basi; si forma acqua, e ne risultano dei fluosiliciuri metallici. Tra questi molti sono insolubili, altri sono solubili; quindi questi ultimi possono essere distinti dai primi. Nelle analisi si usa quest'acido per riconoscere la presenza della barita.

§ 46.

9° *Acido ossalico* ($2\text{CO} + \text{O} = \text{C}^2\text{O}^3 = \bar{\text{O}}$) (18).

Preparazione. In una capsula di porcellana si pone una parte di amido, e vi si versa sopra un miscuglio di 5 parti di acido nitrico della densità 1,42, e di 10 parti d'acqua, e si scalda il tutto leggermente finchè più non si sviluppano vapori nitrosi. Si filtra allora e si fa cristallizzare l'acido, che si purifica con cristallizzazioni ripetute. L'acido ossalico deve conservarsi in polvere, poichè la sua dissoluzione si decompone. Disciolto nell'acqua non deve decolorare la dissoluzione d'indaco anche sotto la bollizione.

Usi. L'acido ossalico forma sali insolubili nell'acqua con molte basi, e può perciò essere adoperato per precipitarle. Alcuni di questi sali insolubili nell'acqua si ridisciolgono in un eccesso di reagente, altri si ridisciolgono con difficoltà, e questo carattere serve a distinguere tra di loro le dette basi. — Tutti gli ossalati insolubili nell'acqua sono solubili negli acidi forti (nitrico, idroclorico), perciò nella maggior parte dei casi l'acido ossalico non precipita compiutamente le basi che allorquando si ha saturato l'acido libero mediante un alcali. — Nelle analisi l'acido ossalico è di grande importanza per riconoscere e per isolare la calce.

§ 47.

10° *Ossalato ammonico* ($\text{NH}^4\text{O}, \bar{\text{O}}$).

Preparazione. Si discioglie dell'acido ossalico nell'acqua, vi si aggiunge ammoniaca fino a debole reazione alcalina e si

(18) La formola dell'acido ossalico $2\text{CO} + \text{O}$, esprime una teoria nella quale l'ossido carbonico CO sarebbe un radicale, che combinato con $1\frac{1}{2}$ equivalente di ossigene, produrrebbe l'acido ossalico, e con un equivalente d'ossigene, l'acido carbonico. Berzelius chiamò questo radicale *oxalyle*.

fa cristallizzare; per uso di reagente si discioglie una parte del sale in 24 parti d'acqua.

Usi. L'ossalato ammonico usasi per maggiore comodità in vece dell'acido ossalico e dell'ammoniaca. La conservazione di questo reagente non vi cagiona veruna alterazione.

§ 48.

11° Acido tartarico ($C^8H^4O^{10}=\bar{T}$).

L'acido tartarico trovasi bastevolmente puro nel commercio: si conserva sotto forma di polvere, perciocchè la sua dissoluzione conservata lungo tempo si ammufla e si decompone.

Usi. Quando si aggiunge dell'acido tartarico ad una dissoluzione di ferro, di manganese, di cromo, di allumina, di cobalto, e di altri metalli, e poi vi si versa una dissoluzione alcalina, non v'ha precipitazione, perchè si formarono tartrati doppi i quali non sono decomposti dagli alcali. L'acido tartarico può per conseguenza essere un mezzo di separazione degli accennati metalli, da quelli che in pari circostanze sono precipitati. L'acido tartarico forma un sale poco solubile colla potassa, ed un sale solubile colla soda; esso è perciò uno dei migliori reagenti per distinguere le due basi.

§ 49.

12° Bitartrato potassico ($\bar{T}$, KO, HO).

Il bitartrato potassico, quale s'incontra in commercio, è bastantemente puro per le analisi qualitative. Si conserva in polvere.

Usi. Molti metalli si disciolgono nel bitartrato potassico allo stato di sali doppi, altri vi sono insolubili; perciò questo reagente diventa un mezzo per separarli gli uni dagli altri. Nel corso delle analisi serve in alcuni casi il bitartrato potassico alla separazione dell'ossido antimonico dall'ossido stannico.

§ 50.

13° Acetato baritico (BaO , $\bar{\text{A}}$).

Preparazione. Si ottiene l'acetato baritico, come il nitrato (§ 34.), saturando il carbonato baritico mediante acido acetico. Avvegnachè questo reagente sia di un uso poco frequente, puossi conservare secco.

Usi. L'acetato baritico serve principalmente a convertire in acetati i solfati, e specialmente il solfato magnesico ed i solfati alcalini. Gli acetati decompongonsi per l'azione del calore e si convertono in carbonati; il carbonato magnesico è insolubile nell'acqua, i carbonati alcalini sono per lo contrario solubili; quindi mediante l'uso dell'acetato baritico si giunge a separare la magnesia dagli alcali.

§ 51.

14° Barita caustica (BaO).

Preparazione. Si fa bollire del solfuro baritico con 20 parti d'acqua, alla dissoluzione bollente si aggiungono delle battiture di rame in quantità eccedente, e si continua a scaldare finchè una piccola quantità del liquido filtrato non produca più precipitato nero in una dissoluzione di un sale piombico (19). Si filtra la dissoluzione ancor calda e vi si aggiunge tanto d'acqua che basti perchè sotto il raffreddamento se ne separi solo una piccola parte di barita in cristalli. La dissoluzione baritica vuol essere conservata in vasi ben chiusi. Se il liquido contenesse una piccola quantità di rame disciolto, vi si aggiungerà una piccola quantità di acqua idrosolforata, e si filtrerà per separarne il solfuro ramico.

Usi. La barita caustica ha reazioni analoghe a quelle della

(19) Se a vece delle battiture di rame, le quali non possono sempre facilmente aversi, si adopera ossido ramico idratato ottenuto per precipitazione e ben lavato, la reazione ha luogo anche a freddo ed assai prontamente.

potassa, essa, cioè, a modo delle basi potenti, precipita gli ossidi metallici e le terre che non sono solubili nell'acqua. Nelle analisi essa non serve che alla precipitazione della magnesia. Per questo fine può anche servire una dissoluzione di solfuro baritico, perchè questo contiene sempre della barita caustica ogni volta che nella riduzione del solfato non s'impiegò un calore assai forte. L'acqua di barita serve a precipitare gli acidi che formano con essa dei sali insolubili. Usasi per lo più per riconoscere l'acido carbonico.

§ 52.

15° Cloruro stannoso (SnCl).

Preparazione. Si riduce in polvere dello stagno inglese fondendolo in un cucchiaino di ferro ed agitandolo con un pestello mentre si raffredda. Si fa bollire questa polvere lungo tempo in un pallone con acido idroclorico concentrato (ponendo mente a che lo stagno si trovi in eccesso): si allunga la dissoluzione con quattro volte il suo volume d'acqua, a cui si abbia aggiunto un poco d'acido idroclorico, poi si filtra. La dissoluzione chiara si versa in un vaso in cui siano pezzi di stagno metallico, e vi si conserva ben chiusa: se si trascura questa precauzione, il reagente diventa inservibile perchè si cangia prontamente in cloruro stannico.

Caratteri. Deve il cloruro stannoso mescolato a cloruro mercurico fornire immediatamente un precipitato bianco di cloruro mercurioso; col solfido idrico deve produrre un precipitato bruno scuro, e non deve venir precipitato od intorbidato dall'acido solforico.

Usi. La tendenza del cloruro stannoso ad assorbire ossigene, o piuttosto a formare del cloruro stannico quando questa ossidazione si fa in presenza d'acido idroclorico libero, lo rende un mezzo dei più potenti per la riduzione dei corpi. Serve nelle analisi a scoprire la presenza dell'oro, al qual

fine vi si aggiunge dapprima un poco di acido nitrico senza scaldarlo; serve esso inoltre a riconoscere la presenza del mercurio.

§ 53.

16° Cloruro aurico (AuCl^3).

Preparazione. Si pone in un matraccio dell'oro diviso in piccole particelle, il quale può contenere argento o rame, e vi si versa un eccesso di acido idrocloro-nitrico, e si scalda dolcemente il miscuglio finchè niente più si discioglie. Nel caso che l'oro contenesse rame (il che si riconosce a questo che una piccola porzione della sua dissoluzione si colora in rosso bruno per l'addizione di un poco di cianuro ferroso-potassico) vi si aggiunge un eccesso di una dissoluzione di solfato ferroso, che riduce l'oro precipitandolo sotto forma di una polvere di colore bruno scuro. Si lava questo precipitato e si discioglie nuovamente nell'acido idrocloro-nitrico; si evapora la dissoluzione fino a siccità in un bagno maria; il residuo si discioglie in 30 parti d'acqua. Se l'oro conteneva argento, questo rimane allo stato di cloruro insolubile nella dissoluzione dell'oro nell'acqua regia: si evapora in egual guisa la dissoluzione a siccità, e si discioglie il residuo con acqua.

Uso. Il cloruro aurico ha una grande tendenza a cedere del suo cloro: esso cangia per conseguenza i cloruri metallici in cloridi, gli ossiduli in ossidi o cloridi, ecc. Ordinariamente queste ossidazioni si fanno con precipitazione d'oro metallico sotto forma di una polvere bruno nera. Nel corso delle analisi serve il cloruro aurico solo a riconoscere l'ossido stannoso, con cui esso produce un precipitato di colore rosso purpureo (20) (vedasi più sotto).

(20) Secondo le osservazioni recentissime del signor Figuier (*Journal de pharmacie*, Juin 1844) l'oro porpora di Cassius è uno stannato di ossido auroso, la cui formola è costantemente $3(\text{StO}^2) \text{Au}^2\text{O} + 4\text{HO}$.

§ 54.

17° Cloruro platinico (PtCl_2).

Preparazione. In un pallone a collo stretto si pongono frantumi di platino purificati mediante la bollizione nell'acido nitrico, poi vi si versa dell'acido idroclorico concentrato con un poco di acido nitrico; si scalda il pallone a dolce fuoco e vi si versa entro di quando in quando un poco d'acido nitrico finchè tutto il platino si trovi disciolto. Alla dissoluzione fatta si aggiunge acido idroclorico e si evapora in un bagno maria fino a secco: il residuo si discioglie in 40 parti d'acqua.

Usi. Il cloruro platinico forma col cloruro potassico e col cloruro ammonico sali doppi poco solubili, e non forma precipitato colla soda: esso serve perciò come reagente della potassa e dell'ammoniaca, ed è quasi il più sensibile di tutti quelli che servono a tal uso (21).

§ 55.

18° Zinco (Zn).

Preparazione. Si sceglie del buon zinco distillato, il quale debb'essere soprattutto esente da arsenico (si vedano i metodi accennati al § 25.). Si fonde, e se ne versa una parte a poco a poco in un gran vaso contenente acqua fredda. Un'altra parte si versi in forme appropriate per farne lastrelle.

Usi. La grande affinità dello zinco per l'ossigene, come

(21) A vece del cloruro platinico si può adoperare il cloruro platinico-sodico, il quale si prepara mescolando una dissoluzione acquosa di cloruro platinico con una dissoluzione satura di cloruro sodico puro; lasciando il miscuglio all'evaporazione spontanea, il cloruro platinico-sodico cristallizza in cristalli gialli: questi si disciolgono nell'alcool assoluto e la dissoluzione si conserva per uso di reagente: essa è più sensibile che il cloruro platinico, specialmente nei casi nei quali il liquido da esplorarsi contiene potassa e soda ad un tempo. T.

68 *Reagenti particolari per via umida.* § 56-57-58.

pure quella dell'ossido zincico per gli acidi, fa sì che esso precipiti molti metalli e li riduca separandoli ad un tempo dall'ossigeno e dall'acido. I metalli precipitati possono così determinarsi quantitativamente, e riconoscersi ai loro caratteri. Frequente è l'uso dello zinco per precipitare l'antimonio e lo stagno. Usasi pure per isvolgere gaz idrogeno.

§ 56.

19° *Ferro* (Fe).

Il ferro riduce come lo zinco molti metalli, e li precipita. Usasi principalmente a riconoscere il rame che vi si depone sopra col suo colore proprio. Serve a quest'uso qualunque strumento di ferro purchè la superficie ne sia ben pulita.

§ 57.

20° *Rame* (Cu).

Non si usa questo metallo che per la riduzione del mercurio che vi forma sopra una patina bianca, la quale col fregamento prende la lucidezza dell'argento: serve a tal uopo qualunque pezzo di rame di superficie pulita e resa lucente mediante il fregamento con sabbia fina, ecc.

b. REAGENTI DEGLI ACIDI.

§ 58.

1° *Acetato potassico* (KO, $\bar{A}$).

Preparazione. Si di piglie una parte di carbonato potassico puro in 2 parti d'acqua, e si satura la dissoluzione calda con acido acetico.

Usi. Qualunque sale potassico può servire a produrre un precipitato di bitartrato potassico, e perciò a riconoscere l'acido tartarico: l'acetato potassico però ha questo vantaggio, che, decomponendosi, lascia libero l'acido acetico in cui il

bitartrato potassico non è solubile. — L'acetato potassico è inoltre impiegato per precipitare quelle sostanze le quali, solubili negli acidi minerali, sono insolubili nell'acido acetico; nel corso delle analisi serve per precipitare il fosfato ferrico in presenza dei fosfati delle terre alcaline in dissoluzione nell'acido idroclorico. — Essendo che usasi raramente, così suolsi questo reagente preparare all'uopo.

§ 60.

2° *Calce caustica* (CaO).

Si pone dell'idrato calcico preparato di recente entro acqua distillata fredda; si lascia depositare l'eccedenza della calce, e si decanta l'acqua limpida che si conserva poi in vasi ben chiusi. L'acqua di calce deve colorare intensamente in verde la carta di georgina, e dare un precipitato assai abbondante col carbonato potassico: se essa non presenta queste proprietà è segno che si alterò pel contatto dell'aria, e perciò non debbesi più usare.

Oltre all'acqua di calce è d'uopo avere in pronto anche dell'idrato calcico.

Usi. La calce forma con molti acidi dei sali solubili, con altri ne forma degli insolubili; quindi essa può servire a distinguere i primi dai secondi. Fra gli acidi che sono precipitati dalla calce, alcuni non lo sono che sotto speciali condizioni, per esempio, col mezzo della bollizione (acido citrico): la considerazione di queste circostanze può perciò guidare a distinguere tra di loro questi acidi: ci serviamo specialmente dell'acqua di calce per riconoscere l'acido carbonico, e per distinguere tra loro gli acidi racemico, tartarico e citrico. L'idrato calcico serve come la potassa a rendere libera l'ammoniaca, e le si deve anteporre in molti casi.

§ 61.

3° Solfato calcico (CaO , SO^3).

Preparazione. Ad una dissoluzione concentrata di cloruro calcico si aggiunge acido solforico debole; si lava il precipitato ottenuto, poi si digerisce nell'acqua, agitandolo di quando in quando; si lascia quindi in riposo, e si decanta il liquido limpido che si conserva per uso di reagente.

Usi. Serve il solfato calcico a distinguere tra di loro gli acidi che sono precipitati dal cloruro baritico, perciocchè tra questi alcuni soltanto fanno con esso un precipitato (l'acido ossalico ed il racemico).

La dissoluzione di solfato calcico serve inoltre di reagente per le basi, cioè a distinguere la barita dalla stronziana e dalla calce: essa non precipita i sali calcici e produce un precipitato colle dissoluzioni di barita e di stronziana; nelle prime il precipitato si produce istantaneamente, nelle seconde non si forma che dopo qualche tempo.

§ 62.

4° Cloruro magnesico (MgCl).

Preparazione. Si scalda un miscuglio di una parte di acido idroclorico con $2 + \frac{1}{2}$ parti di acqua, e vi si aggiunge del sottocarbonato magnesico (magnesia carbonica) finchè il liquido non sia più acido. Portasi il miscuglio alla bollizione, poi si filtra e si conserva per l'uso. In vece del cloruro magnesico puossi nel più dei casi adoperare il solfato magnesico.

Usi. Il cloruro magnesico serve quasi esclusivamente a riconoscere l'acido fosforico; quest'acido produce nelle dissoluzioni dei sali magnesici, alle quali siasi aggiunto un poco di ammoniaca, un precipitato di fosfato basico-ammonico-magnesico, le cui proprietà sono caratteristiche. Il cloruro magnesico è inoltre impiegato a provare il solfuro ammonico (§ 27.).

§ 63.

5° *Solfato ferroso* (FeO , So^3).

Preparazione. Si scalda dell'acido solforico allungato con acqua, con una quantità eccedente di ferro privo di ruggine, finchè non si sviluppa più gaz idrogeno; si filtra, si aggiunge al liquido una piccola proporzione di acido solforico e si lascia raffreddare. Se la dissoluzione era sufficientemente concentrata si hanno tosto cristalli, i quali non si ottengono che per mezzo dell'evaporazione quando la dissoluzione è debole. Si lavano i cristalli con acqua leggermente acidulata con acido solforico, si seccano quindi e si conservano all'uopo.

Usi. Il solfato ferroso ha una grande tendenza a convertirsi in solfato ferrico, perciò ad assorbire ossigene: esso è in conseguenza un agente dotato di un forte poter riducente. Ce ne serviamo principalmente per ridurre l'acido nitrico, da cui esso prende 3 equivalenti di ossigene, mentre ne svolge dell'ossido nitrico. Questa reazione è accompagnata dalla formazione di un composto bruno nero risultante dall'unione dell'ossido nitrico col solfato ferroso non decomposto: essa è perciò caratteristica per discuoprire la presenza dell'acido nitrico. — Il solfato ferroso serve inoltre a svelare la presenza dell'acido idroferrocianico, col quale esso forma una specie di azzurro di Berlino, e per riconoscere l'oro che esso precipita dalle sue dissoluzioni allo stato metallico.

§ 64.

6° *Dissoluzione di ossido ferroso ed ossido ferrico*
(FeO , $\text{SO}^3 + \text{Fe}^2\text{Cl}^3$).

Questo reagente non si conserva, ma si prepara all'uopo, mescolando una dissoluzione di solfato ferroso con alcun poco di cloruro ferrico. Esso serve a riconoscere l'acido idrocianico, il quale saturato prima mediante una base alcalina pro-

duce un precipitato di cianuro ferroso-ferrico (azzurro di Berlino).

§ 65.

7° Ossido piombico (PbO).

Serve per scoprire l'acido acetico libero, poichè esso forma, solo con questo acido, una combinazione solubile dotata di reazione alcalina: per questa ricerca il litargirio ridotto in polvere sottile è conveniente (§ 107. a.).

§ 66.

8° Acetato piombico neutro (PbO , $\bar{\text{A}}$).

Puossi adoperare per reagente l'acetato piombico di buona qualità, quale si trova in commercio. Una parte di sale si discioglie in 10 parti d'acqua.

Usi. L'ossido piombico forma con molti acidi sali insolubili nell'acqua, tra i quali alcuni dotati di un colore particolare, o di altre proprietà caratteristiche: quindi l'acetato piombico produce nelle dissoluzioni di questi acidi o dei loro sali, dei precipitati i quali guidano a riconoscere gli acidi stessi. Così tra tutti è singolarmente caratterizzato il cromato piombico pel suo colore giallo, il fosfato piombico pel modo suo proprio di comportarsi al cannello, ed il malato piombico per la sua fusibilità.

§ 67.

9° Acetato piombico basico (3PbO , $\bar{\text{A}}$).

Preparazione. Pongonsi in un fiaschetto che si chiuda esattamente 7 parti di litargirio polverizzato, 6 parti di acetato piombico cristallizzato e 30 parti d'acqua, e si lascia il miscuglio qualche tempo in un luogo moderatamente caldo, agitandolo di quando in quando finchè il sedimento sia diventato compiutamente bianco. Si decanta il liquido chiaro

e si conserva in un vaso ben chiuso. Se questo reagente contiene del rame, il che si riconosce alla sua colorazione azzurra mediante l'ammoniaca, debbesi rigettare, oppure lo si pone a digerire con piombo metallico finchè tutto il rame siasi precipitato.

Usi. Come l'acetato piombico neutro, l'acetato basico precipita gli acidi che formano coll'ossido piombico dei sali insolubili, e precipita più compiutamente che l'acetato neutro quegli acidi che danno coll'ossido stesso dei sali solubili nell'acido acetico libero. Usasi nelle analisi principalmente per scoprire il solfido idrico, per cui esso è per così dire il reagente più sensibile. Serve inoltre per saturare gli acidi liberi, quando non vuolsi introdurre verun alcali nel liquido, per esempio, quando vuolsi rendere una dissoluzione acida di nitrato bismutico suscettibile di essere precipitata per l'addizione dell'acqua.

§ 68.

10° Idrato di ossido bismutico ($\text{BiO} + \text{HO}$).

Preparazione. Ad acido nitrico puro, della densità di 1,2, si aggiunge bismuto metallico in polvere grossa, finchè più non se ne disciolga, e si favorisce la reazione coll'applicazione del calore. La dissoluzione ottenuta si allunga con un volume eguale in circa al suo d'acqua calda, a cui si ha aggiunto un poco di acido nitrico; si filtra; al liquido filtrato si aggiungono 10 a 20 parti d'acqua, che lo rendono lattiginoso, poi ammoniaca fino ad un'alcalinità decisa: si scalda il miscuglio, si lava il precipitato prima per decantazione, poi sul filtro, quindi si secca tra mezzo a fogli di carta sciugante ed in un luogo moderatamente caldo.

Usi. L'ossido bismutico bollendo colle dissoluzioni dei solfuri alcalini si decompone e si converte in solfuro, rendendo libero l'alcali; per queste decomposizioni esso è più conve-

niente che l'ossido ramico, perchè coll'addizione di quantità successive si scorge subito se la decomposizione è finita o non l'è ancora. Esso ha inoltre il vantaggio, che in presenza delle sostanze organiche non si discioglie nei liquidi alcalini, come avviene del rame, e quello inoltre che non agisce come riducente sopra le combinazioni dell'ossigene. Ci serve soprattutto a convertire il solfuro arsenioso ed il solfuro arsenico negli ossiacidi corrispondenti, al quale scopo non servirebbe l'ossido ramico, il quale convertendosi in ossido ramoso, cangia tosto l'acido arsenioso in acido arsenico.

§ 69.

44° *Solfato ramico* (CuO , SO^3).

Preparazione. Si purifica il vitriolo di rame del commercio mediante cristallizzazioni ripetute.

Usi. Il solfato ramico si usa a precipitare l'acido idriodico allo stato di ioduro ramoso. Per quest'oggetto è necessario di fare una dissoluzione di una parte di solfato ramico e $2 + \frac{1}{2}$ di solfato ferroso; senza questa precauzione una metà dell'iodio trovasi messa in libertà. L'ossido ferroso si cangia in questa reazione in ossido ferrico, mentre l'ossido ramico passa allo stato di ossido ramoso. Il solfato ramico è inoltre un reagente assai sensibile, quantunque non caratteristico, per l'acido arsenioso e l'acido arsenico; per questo scopo il meglio è prepararsi una dissoluzione di solfato ramico-ammoniacale, coll'aggiungere ad una dissoluzione di solfato ramico una quantità di ammoniaca sufficiente non solo per precipitare l'ossido ramico, ma per ridiscioglierlo.

Il solfato ramico, a cui siasi aggiunto della potassa, è un ottimo reagente per distinguere l'acido arsenioso dall'acido arsenico; col primo esso produce un precipitato rosso di ossido ramoso (V. § 97. d.). Infine il solfato ramico può essere adoperato per scoprire l'acido idroferrocianico.

§ 70.

12° Nitrato mercurioso (Hg^2O , NO^5).

Preparazione. In un pallone si scaldano 9 parti di acido nitrico della densità di 1,23 con 40 parti di mercurio, finchè più non si sviluppino vapori nitrosi: poi si fa bollire la dissoluzione col mercurio non ancora disciolto, aggiungendovi acqua a misura che questa si disperde in vapori, fintanto che esplorando una piccola porzione mediante una dissoluzione di cloruro sodico, si trova che tutto il mercurio ne viene precipitato allo stato di cloruro mercurioso, ed il liquido residuo filtrato non precipita più col cloruro stannoso: si agita allora la dissoluzione insieme col mercurio metallico fino a raffreddamento, si frantumano i cristalli ottenuti, vi si aggiungono 20 parti d'acqua fredda acidulata con un poco d'acido nitrico; se è d'uopo si filtra la dissoluzione e si conserva in un'ampolla contenente un poco di mercurio metallico.

Usi. Il nitrato mercurioso ha presso a poco le reazioni del nitrato argentario. Esso precipita molti acidi e principalmente gli idracidi, e serve inoltre a riconoscere la presenza di molti corpi ossidabili, quali l'acido formico, poichè la loro ossidazione si opera a dispendio dell'ossigene dell'ossido mercurioso che convertesi in mercurio metallico.

§ 71.

13° Ossido mercurico (HgO).

Si tritura l'ossido mercurico del commercio, dopo d'averlo però inumidito con un poco d'alcool per evitare che si sollevi in polvere. L'ossido mercurico è un mezzo sicuro per riconoscere l'acido idrocianico, perciocchè esso non si discioglie in un liquido alcalino, che quando in pari tempo è presente il detto acido (§ 403. d.).

§ 72.

14° Cloruro mercurico (HgCl).

Quello che si trova in commercio è bastevolmente puro. Per uso di reagente se ne discioglie una parte in 46 parti d'acqua.

Usi. Il cloruro mercurico produce con molti acidi, per esempio, coll'acido idriodico, dei precipitati dotati di colore caratteristico: esso è tuttavia nel numero dei reagenti meno importanti tra quelli che servono a caratterizzare gli acidi. — Oltre a ciò esso serve come mezzo di ossidazione e serve a svelare i corpi ossidabili, per esempio, l'ossido stannoso; l'effetto della reazione è la precipitazione di cloruro mercurioso.

§ 73.

15° Nitrato argentario ammoniacale (AgO , NO^5 , 2NH^3).

Questo reagente si prepara sempre che se ne ha bisogno, aggiungendo dell'ammoniaca liquida a gocce entro una dissoluzione di nitrato argentario, finchè il precipitato fatto al primo contatto dei due corpi si ridiscioglie. Serve questo reagente per riconoscere l'acido arsenioso e l'acido arsenico nelle dissoluzioni che contengono un acido libero.

§ 74.

16° Acido solforoso (SO^2).

Preparazione. In un pallone si scaldano piccoli pezzi di carbone con 7 od 8 volte il loro peso di acido solforico; il gaz che si sprigiona si conduce entro acqua tenuta a bassa temperatura, finchè questa non assorba più acido solforoso. La dissoluzione vuol essere tenuta in vasi ben chiusi.

Usi. L'acido solforoso ha una grande proclività ad assorbire ossigene, ed a convertirsi in acido solforico. Esso è perciò uno dei più potenti mezzi di riduzione; esso ha presso a poco la stessa efficacia che il cloruro stannoso per precipi-

tare il mercurio allo stato metallico, e per convertire l'acido cromatico in ossido cromatico. Ci serviamo dell'acido solforoso per convertire l'acido arsenico in acido arsenioso, per poter precipitare più prontamente l'arsenico per mezzo del solfido idrico (V. § 97. e.). Prima di servirsi di questo reagente si cerchi se esso ha ancora il suo odore caratteristico.

§ 75.

17° Cloro (Cl).

Preparazione. In un pallone si pone una parte di manganese del commercio e vi si versano 4 o 5 parti di acido idroclorico ordinario; si scalda a lento fuoco il miscuglio, e si conduce il gaz in una bottiglia in cui contengonsi 30 o 40 parti d'acqua fredda. L'acqua di cloro così ottenuta vuolsi tener in un vaso ben chiuso lontana dall'influenza della luce: senza questa precauzione in poco tempo trovasi decomposta, il che si fa con isvolgimento di gaz ossigene, e con produzione di acido idroclorico (21).

Usi. Il cloro ha pei metalli e per l'idrogene un'affinità più potente che quella che spetta all'iodio ed al bromo: l'acqua di cloro è per conseguenza un ottimo mezzo per isolare il iodio ed il bromo. Vuolsi avvertire che con questi due corpi il cloro entra in combinazione quando li trova in libertà, e che i nuovi composti possiedono dei caratteri differenti da quelli dei due corpi accennati; è d'uopo por mente a questa circostanza quando, per esempio, vuolsi riconoscere il iodio col mezzo del cloro e dell'amido (§ 103. c.). Nel qual caso vuolsi evitare un eccesso di cloro.

Il cloro serve inoltre a distrurre le sostanze organiche:

(21) Quando si voglia riconoscere se l'acqua di cloro contiene acido idroclorico, si introduca in essa una laminetta di zinco metallico ben pulita: una benchè piccola quantità di acido idroclorico produce tosto uno svolgimento di idrogene.

T.

78 *Reagenti particolari per via umida. § 76-77.*

esso toglie all'acqua l'idrogeno, e pone in libertà l'ossigeno, il quale reagisce sulle sostanze organiche e le decompone. Per questo scopo è più conveniente sviluppare il cloro nel liquido stesso che contiene la sostanza organica, il che ottiensi aggiungendovi dell'acido idroclorico, scaldando il miscuglio, e gettandovi entro a poco a poco del clorato potassico. Ne risulta cloruro potassico, acqua, acido cloroso e cloro libero.

§ 76.

18° *Dissoluzione di indaco.*

Preparazione. Si scalda una parte d'indaco polverizzato con 7 parti di acido solforico fumante; si allunga la dissoluzione ottenuta con molta acqua, in modo però che essa conservi un colore azzurro ben deciso.

Usi. L'indaco si decompone per l'ebollizione coll'acido nitrico: ne risultano prodotti di ossidazione di color giallo. Questo reagente serve per conseguenza a scoprire l'acido nitrico libero o combinato, nel quale ultimo caso è d'uopo porlo in libertà mediante l'acido solforico.

§ 77.

19° *Colla d'amido.*

Preparazione. Si tritura dell'amido ordinario con acqua fredda, quindi si scalda il miscuglio agitandolo continuamente. Questa colla o gelatina debb'essere omogenea e quasi liquida.

Usi. L'amido forma coll'iodio libero una particolare combinazione di colore azzurro nero così intenso, che la sua presenza si riconosce anche quando le quantità delle due sostanze sono tenuissime: quindi l'amido è un ottimo reagente dell'iodio libero. Meno sensibile è l'amido al bromo, col quale produce una sostanza di color giallo rosso, la cui tinta non è nè assai intensa, nè così caratteristica come quella dell'ioduro d'amido.

B. REAGENTI PER VIA SECCA

1° FONDENTI E MEZZI DI DECOMPOSIZIONE

§ 78.

4° Misto di carbonato sodico, e carbonato potassico

(NaO , $\text{CO}^2 + \text{KO}$, CO^2).

Preparazione. Si trituranò insieme 10 parti di carbonato sodico deacquificato e 13 parti di carbonato potassico secco, e conservasi questo miscuglio in vaso chiuso.

Usi. Quando si fonde silice od un silicato con 4 o 5 volte il suo peso (un eccesso per conseguenza) di carbonato potassico o sodico, si svolge acido carbonico e si forma un silicato alcalino basico, il quale, siccome combinazione solubile nell'acqua, si può separare dagli ossidi metallici che per avventura si fossero isolati; da questa combinazione l'acido idroclorico separa l'acido silicico nella modificazione solubile. Quando si fonde un carbonato alcalino fisso con solfato baritico, o stronzico, o calcico, ne risulta solfato potassico, mentre l'acido carbonico si trova combinato con la base del solfato: dopo questa operazione è facile rinvenire coi reagenti l'acido e la base del sale insolubile. Per la decomposizione dei silicati e dei solfati insolubili non ci serviamo nè del carbonato potassico solo, nè del carbonato sodico, ma del miscuglio dei due carbonati, perchè questo ha un punto di fusione meno elevato che ciascun carbonato preso isolatamente, e permette di operare alla fiamma di una lampada ad alcool di Berzelius. L'operazione si fa sempre in un crogiuolo di platino, ogni qual volta non si trattano corpi contenenti ossidi metallici facilmente riducibili.

§ 79.

2° Idrato baritico (BaO , HO).

Preparazione. Si scaldano i cristalli di barita (§ 54.) in un crogiuolo di porcellana a fuoco moderato, finchè tutta l'acqua di cristallizzazione si trovi scacciata: si riduce in polvere la massa residua e conservasi in vasi chiusi.

Usi. L'idrato baritico si fonde al calor rosso scuro senza perder l'acqua di idratazione. Se poi si fonde un silicato con 4 volte il suo peso di idrato baritico, ne succede una decomposizione: formasi un silicato basico di barita, e l'ossido o gli ossidi del silicato si trovano posti in libertà. Trattando la massa fusa con acido idroclorico, evaporando la dissoluzione fino a siccità, e facendo digerire il residuo con acido idroclorico, si isola l'acido silicico e gli ossidi si trovano combinati col cloro nella dissoluzione idroclorica. Usasi l'idrato baritico come fondente per l'analisi dei silicati nei quali vogliansi cercare le basi alcaline. Questo reagente merita la preferenza in confronto del nitrato e del carbonato baritico, perchè esso non esige come il nitrato, una temperatura elevata per fondere, e non produce effervescenza, epperchè pericolo di perdita di sostanza, come accade col carbonato baritico. — La fusione con idrato baritico si fa in un crogiuolo d'argento o di platino.

§ 80.

3° Nitrato potassico (KO , NO^5).

Preparazione. Si fa bollire dell'acqua e vi si discioglie del nitro fino a saturazione: allora si allunga la dissoluzione con alquanto acqua, si filtra ancor calda in un bicchiere, collocasi questo nell'acqua fredda e si agita il liquido fino a raffreddamento compiuto. Si getta la polvere cristallina su d'un filtro, e vi si lava con acqua fredda finchè l'acqua di lava-

tura non s'intorbida più dal nitrato argentario. Allora si secca il sale e si conserva per uso di reagente.

Caratteri. Una dissoluzione di questo sale non deve venire intorbidata nè dalle dissoluzioni dei sali argenterici, nè da quelle dei sali baritici, nè dal carbonato potassico.

Usi. Il nitrato potassico serve quale ossidante, perchè esso cede facilmente ossigene alle sostanze combustibili. Ce ne serviamo principalmente per convertire molti solfuri, e specialmente quelli di stagno, d'antimonio e di arsenico, in ossidi ed acidi. — Ce ne serviamo altresì per attivare la combustione delle sostanze organiche; per quest'ultimo scopo si preferisce per lo più il nitrato ammonico preparato saturando l'acido nitrico col mezzo del carbonato ammonico.

2° REAGENTI AL CANNELLO.

§ 81.

1° Carbone (C).

Pei saggi al cannello può servire qualunque carbone di legno la cui carbonizzazione sia stata compiuta: il carbone di pino o di tiglio debbesi tuttavia preferire a tutte le altre sorta: se ne scelgono i pezzi che sono omogenei; quelli che presentano dei nodi scoppiettano per l'azione del calore, e lanciano qua e là le sostanze che vi si esplorano.

Usi. Il carbone serve principalmente come di sostegno su cui pongonsi le sostanze da esplorarsi. Esso è prezioso per quest'uso a cagione delle seguenti sue proprietà: 1° la sua infusibilità; 2° la sua poca conducibilità pel calore, la quale fa sì che una sostanza può sovr'esso venir sottoposta ad un grado di calore più forte che su qualunque altro corpo; 3° la sua porosità per la quale esso assorbe i corpi che facilmente si fondono, come il borace, la soda, ecc. e ritiene alla sua superficie i corpi meno fusibili; 4° la forza

riducente che esso esercita sui corpi ossidati, la qual sua proprietà, congiunta all'azione della fiamma deossidante del cannello, concorre alla revivificazione dei metalli. — Oltre a ciò serve il carbone alla riduzione dell'arsenico quando trovasi allo stato di acido arsenioso o di acido arsenico, perchè toglie l'ossigene a questi due acidi sotto l'influenza del calore rosso. Per tale oggetto usasi il carbone sotto forma di schegge sottili o di polvere grossa. Per isolare l'arsenico è d'uopo qualche volta servirsi di un miscuglio di carbone e di un carbonato alcalino: in tal caso impiegasi comunemente un miscuglio di carbonato sodico deacquificato e di nero di fumo, che si scalda fortemente in un crogiuolo coperto, e poi si conserva in vaso chiuso.

§ 82.

2° Carbonato sodico (NaO , CO^2).

Preparazione. Pongonsi in un'allunga di vetro una parte di carbonato sodico cristallizzato, e 3 parti dello stesso sale sfiorito: ad una delle estremità dell'allunga si adatta un apparato che produca acido carbonico mediante una miscela di carbonato calcico ed acido idroclorico: l'altra estremità si lascia aperta. Per l'azione continuata dell'acido carbonico, tutta la soda passa allo stato di bicarbonato. Si riconosce che questo cangiamento è compiuto al cessare del calore che si sviluppò al cominciare della reazione, ed a ciò che un corpo acceso presentato all'orificio libero dell'allunga si spegne. Portasi il sale così ottenuto su d'un imbuto, e lo si lava con acqua fredda finchè il liquido che attraversò la massa salina, saturato con acido nitrico puro, non si intorbidia più nè pel cloruro baritico, nè pel nitrato argentario. A questo punto si secca il bicarbonato, e si scalda a rosso in un crogiuolo d'argento o di platino o di porcellana; con ciò si scaccia un equivalente di acido carbonico, e si ottiene

il carbonato sodico neutro. I caratteri della purezza di questo reagente sono quelli che abbiamo indicato pel carbonato potassico: il solfuro ammonico non deve colorare la sua dissoluzione.

Usi. Il carbonato sodico serve primieramente, in grazia della sua fusibilità, a favorire la riduzione dei corpi ossidati sotto l'influenza della fiamma riducente del cannello. Mentre esso fonde, porta gli ossidi a contatto del carbone, e ne sottopone successivamente tutte le particelle all'azione della fiamma: del resto esso non esercita veruna influenza pei suoi elementi: quando la quantità di materia su cui si opera è assai piccola, il metallo ridotto si trova sovente nei pori del carbone; in questo caso si distacca col mezzo di un coltello la superficie del carbone su cui si operò la riduzione, portasi la materia esportata in un mortaio, e si separa il carbone dalle particelle metalliche ridotte col mezzo della levigazione; queste si riconoscono facilmente sia che si trovino sotto forma di globetti, sia che siano schiacciate sotto il pestello.

In molti casi aggiungesi alla soda un poco di borace affine di rendere la fusione più facile; così si pratica, per esempio, per la riduzione dell'ossido stannico.

La soda agisce in secondo luogo come dissolvente: per cercare se un corpo si discioglie nella soda si opera il più soventi con un filo di platino: per questo fine convertesi la materia da esplorarsi colla soda in una pasta mediante un poco d'acqua, se ne fissa alquanto su l'occhiello praticato sulla punta del filo, e si scalda alla fiamma del cannello. Le basi si disciolgono raramente nella soda, gli acidi al contrario vi si disciolgono facilmente. La silice si distingue da tutti gli altri acidi, da ciò che il vetro che essa forma colla soda resta chiaro dopo il raffreddamento, purchè siansi adoperate proporzioni convenienti. Serve la soda come mezzo di decomposizione e come fondente dei solfati insolubili, coi

quali esso fa scambio di acidi, mentre il solfato sodico prodotto si riduce allo stato di solfuro: serve a decomporre i solfuri di arsenico, coi quali fondendosi forma un solfuro doppio di arsenico e di soda, mentre una parte d'arsenico passa allo stato di arsenito od arseniato sodico, combinazioni dalle quali l'idrogeno può ridurre l'arsenico. — La soda è infine il reagente più sensibile per ritrovare il manganese per via secca, perciocchè essa, trattata alla fiamma ossidante con una materia contenente del manganese, fonde in una perla verde, a cagione del manganato sodico che si produce.

§ 83.

3° *Cianuro potassico (KCy).*

Per la sua preparazione vedasi il § 42.

Usi. Il cianuro potassico è per la via secca un mezzo di riduzione così potente, che supera in efficacia quasi tutti i reagenti congeneri: esso isola i metalli non solo dal maggior numero delle combinazioni ossigenate, ma anche dai loro solfuri, convertendosi nel primo caso in cianato potassico, e nel secondo in solfocianuro potassico. Per mezzo di questo reagente è facile portare allo stato metallico l'acido antimoniaco, il solfuro antimonico, l'ossido ferrico, ecc. il che sovente può farsi in un crogiuolo di porcellana e sulla lampada ad alcool. La separazione dei metalli è singolarmente favorita dalla considerevole fusibilità del cianuro potassico. Nelle analisi serve questo reagente in modo affatto speciale per ridurre l'acido arsenioso e l'acido arsenico quando trovansi allo stato di sale, e soprattutto il solfuro arsenico. Vedansi più minuti particolari al § 97. *d.* Come reagente alla fiamma del cannello esso è pure di molto pregio: esso riduce con grandissima prontezza alcuni corpi, quali l'ossido stannico, il solfuro stannico, i quali per essere ridotti col mezzo della soda esigono una fiamma molto forte: nelle ricerche

di questa natura usasi un misto di parti eguali di carbonato sodico e di cianuro potassico, perchè quest'ultimo da se solo fonde con troppa facilità: la soda comunica a questo miscuglio una considerevole efficacia, siccome quella che fusa viene prontamente assorbita dal carbone, sicchè i globettini metallici rimangono puri e facili a vedersi.

§ 84.

4° Biborato sodico (NaO , 2BoO^3).

Si esplori il borace del commercio, e si cerchi se la sua dissoluzione è precipitata mediante il carbonato potassico, e se dopo aver aggiunto acido nitrico alla sua dissoluzione, questa precipita il nitrato argentario ed il cloruro baritico. — Quando questi reagenti producessero intorbidamento o precipitato, è d'uopo che nuovamente si faccia cristallizzare il sale. Questo poi si scalda a dolce calore in un crogiuolo di platino finchè esso cessi di gonfiarsi, poi riducesi in polvere e si conserva per uso di reagente.

Usi. Sotto la fusione l'acido boracico spiega una potente affinità per gli ossidi metallici: quindi combinasi direttamente coi medesimi, scaccia gli acidi più deboli coi quali essi fossero per avventura combinati, e dispone i metalli, i loro solfuri ed i loro sali aloidi, sotto l'influenza della fiamma ossidante a convertirsi in ossidi, per poi congiungersi ad essi. I borati così formati sono ordinariamente di per se stessi fusibili; ma fondono più facilmente se uniti al borato sodico, il quale opera o come semplice fondente, o come componente un doppio sale. — Nel biborato sodico trovasi primieramente dell'acido boracico libero, in secondo luogo del borato sodico, e perciò riunite le due condizioni, per le quali gli ossidi, i solfuri, i metalli, ecc. vengono disposti alla fusione; quindi il borato sodico è per noi uno dei più importanti rea-

genti pei saggi al cannello. Questi saggi si fanno per lo più sul filo di platino: perciò si scalda a rosso l'estremità del filo piegata a guisa di occhiello, s'immerge essa nella polvere di borato sodico, e portasi poi alla fiamma esterna del cannello dove il sale, fondendosi, deve fare una perla incolora. Questa o si fonde nuovamente, o si bagna alquanto con acqua, ed in uno di questi stati si porta in contatto colla materia da esplorarsi, sicchè qualche particella di questa vi resti aderente: dopo ciò si scalda la detta perla sulla fiamma della lampada a spirito di vino, poi si espone alla fiamma del cannello, e si osserva qual fenomeno vi si mostri. Egli è d'uopo aver presenti i seguenti punti: 1° se il corpo che si esplora fonde in una perla trasparente, o se questa, limpida sotto l'influenza del calore, si intorbida pel raffreddamento; 2° se la perla prende un colore ben distinto, il che in molti casi conduce a riconoscere con certezza un corpo, come avviene del cobalto; 3° se la perla si comporta egualmente o diversamente nella fiamma esterna e nell'interna. I fenomeni che si presentano nella fiamma interna dipendono dal passaggio ad un grado inferiore di ossidazione, ovvero dalla riduzione compiuta del metallo, ed hanno una importanza siccome segni caratteristici di ciascun corpo in particolare.

§ 85.

5° *Fosfato sodico-ammonico* ($\text{PO}_5, \text{NaO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{HO}$).

Preparazione. Si disciolgono 6 parti di fosfato sodico ed una parte di sale ammoniaco puro in 2 parti d'acqua calda, che si lascia quindi raffreddare. Si purificano i cristalli dal cloruro sodico che vi rimane aderente col mezzo di cristallizzazioni ripetute, poi si seccano, e si conservano in polvere (22).

(22) Dalla reazione del fosfato sodico col cloruro ammonico, risulta per doppia decomposizione parziale dei due sali del cloruro sodico e del fosfato sodico-ammonico. Il fosfato sodico ha per formola $\text{PO}_5, 2\text{NaO}, \text{HO}$, col reagire con NH_3, ClH , produce $(\text{PO}_5, \text{NaO}, \text{NH}_3, \text{HO}) + (\text{NaCl})$. T.

Usi. Quando si scalda il fosfato sodico-ammonico, si svolge acqua ed ammoniaca: rimane allora una combinazione, la quale dal canto della sua composizione sta assai vicina al borato sodico, poichè contiene un acido libero ed un sale facilmente fusibile; la sua azione è in conseguenza di ciò analoga a quella del borace: l'esperienza ha d'altronde dimostrato che i vetri che esso forma con molti corpi sono più belli e di più vivo colore che quelli che questi corpi stessi formano col borace; così esso viene preferito a quest'ultimo in molti casi, sia come dissolvente, sia come fondente. Operasi con questo sale sul filo di platino; l'occhiello deve però esser piccolo e stretto, poichè altrimenti la perla non vi rimane aderente. Il modo di operare è d'altronde lo stesso che se si facesse un saggio col borace.

§ 86.

Nitrato cobaltico (CoO , NO^5).

Preparazione. Si fa un misto intimo di 2 parti di arseniuro di cobalto, 4 parti di nitro, una parte di carbonato sodico deacquificato, ed una parte di carbonato potassico secco, e si getta a piccole porzioni in un crogiuolo scaldato a rosso vivo, poi si continua a scaldare il miscuglio finchè esso sia, se non fuso, almeno aggrumato. Dopo il raffreddamento si polverizza la massa, si fa bollire con acqua, si lava l'ossido cobaltico ancora impuro, poi si digerisce nell'acido idroclorico, ed infine vi si discioglie coll'aiuto del calore. Questa dissoluzione ha un colore verde scuro e prende una consistenza gelatinosa a cagione di molta silice che se ne separa: si evapora fino a siccità, si bagna il residuo con acido idroclorico, si scalda, vi si aggiunge acqua con la quale si fa bollire alquanto, poi si filtra: al liquido limpido e tenuto in bollizione si aggiunge del carbonato ammonico finchè esso non reagisca più a modo degli acidi: si filtra nuovamente: al liquido filtrato

si aggiunge una dissoluzione di carbonato potassico, si lava il precipitato e si discioglie in acido nitrico, poi si evapora la dissoluzione a lento fuoco sino a secco; del residuo se ne discioglie una parte in 10 parti d'acqua. — La dissoluzione così preparata contiene del nickel ogni qual volta la mina di cobalto è niccolifera, siccome è il caso più frequente. La presenza di questo metallo non ha però verun inconveniente per le reazioni delle quali siamo per dire.

Usi. L'ossido cobaltico scaldato a roventezza forma con alcuni corpi infusibili delle combinazioni dotate di un colore particolare, che sono affatto caratteristiche dei detti corpi. Per fare il saggio si scalda in sul carbone la materia da esplorarsi e ridotta in polvere, poi vi si bagna con una goccia di dissoluzione cobaltica, e si scalda nuovamente. L'ossido zincico è a questo modo colorato in verde scuro, l'allumina in azzurro, la magnesia in rosso pallido: la colorazione di quest'ultima sostanza è così debole, che da questa reazione i principianti sono sovente tratti in errore. La silice bagnata con la dissoluzione cobaltica e scaldata a calor rosso diviene dapprima un poco azzurra, al che è d'uopo por mente quando si cerca l'allumina: la colorazione però che vien prodotta da quest'ultima è assai più bella che non è quella che si manifesta quando si opera sulla silice.

SEZIONE TERZA.

MODO DI COMPORTARSI DEI CORPI CUI REAGENTI.

§ 87.

L'analisi qualitativa si basa, come abbiám già detto, sulle operazioni, mediante le quali i componenti non conosciuti di una sostanza si trasmutano in nuove combinazioni, le quali

essendo note nelle loro proprietà e nei loro caratteri chimici, servono di guida a conoscere i componenti medesimi. In tal genere di ricerche, siccome in qualunque altra, tanto migliore è il modo con cui si interroga la natura, quanto maggiore è la sicurezza colla quale esso ci conduce ad una risposta, qualunque sia questa per essere, positiva o negativa. Nella stessa guisa però che il nostro interrogare non ci fa più saggi quando non siamo capaci di comprendere il linguaggio di chi ci risponde, così ogni ricerca analitica sarà priva di utilità se non conosciamo il senso delle espressioni colle quali ci vien porta la risposta; il che vale a dire, se noi non sappiamo qual conclusione dobbiamo dedurre, sia che un reagente non apporti cangiamento, sia che esso sia cagione di un fenomeno qualunque, come cangiamento di forma e di stato, ecc.

Prima adunque che si faccia passo all'analisi, è cosa indispensabile che si conoscano quelle forme e quelle combinazioni dei corpi, le quali debbono servirci di scala a conoscere la loro presenza. Una tal conoscenza si fonda in primo luogo su quella delle condizioni, sotto le quali risultano le nuove combinazioni, e si manifestano le nuove reazioni; ed in secondo luogo sull'esercizio dei nostri sensi nel riconoscere il colore, la forma, e principalmente le proprietà fisiche che caratterizzano le nuove combinazioni. Quindi è che lo studio di questa parte della nostra operetta debb'essere corroborato da un esercizio sperimentale.

Per far conoscere come i corpi si comportano verso i reagenti, usasi ordinariamente di prenderli ad uno ad uno, ed esporne le reazioni caratteristiche. Egli è però più profittevole pel principiante, che quei corpi che hanno tra loro delle analogie si riuniscano in gruppi, e che poi si riassumano e si pongano a fronte le loro somiglianze e le loro differenze, portando speciale attenzione a queste ultime.

A. REAZIONI DEGLI OSSIDI METALLICI.

§ 88.

1° GRUPPO.

Potassa. Soda. Ammoniaca.

Caratteri di questo gruppo. Gli alcali allo stato di purezza (alcali caustici), le loro combinazioni collo zolfo, ed i loro carbonati sono solubili nell'acqua. Egli non è per ciò possibile il precipitarli nè allo stato di purezza, nè combinati coll'acido carbonico, nè per mezzo del solfido idrico, qualunque siano le condizioni sotto le quali si opera (23). Le dissoluzioni degli alcali puri come le loro combinazioni coll'acido carbonico o collo zolfo colorano in azzurro la carta di tornasole arrossata dagli acidi, ed in bruno la carta tinta colla curcuma.

Reazioni particolari.

a. Potassa (KO).

1° La potassa, il suo idrato, ed i suoi sali non sono volatili al calore della lampada ad alcool. La potassa ed il suo idrato sono deliquescenti: i liquidi oleosi che ne risultano non si induriscono per l'assorbimento dell'acido carbonico (24).

2° I sali potassici si disciolgono quasi tutti facilmente nel-

(23) Notisi che questa proposizione non vuole essere tenuta per assoluta per rapporto all'acido carbonico. Se si discioglie infatti dell'acetato potassico nell'alcool anidro, od almeno assai concentrato, e vi si fa passare una corrente di acido carbonico, la potassa si trova dopo qualche tempo precipitata allo stato di carbonato. Questo caso però è affatto eccezionale, e non si presenterà quasi mai nelle ricerche analitiche. T.

(24) Se si lascia una dissoluzione di potassa all'aria, specialmente in un laboratorio dove l'aria è spesso carica di molto acido carbonico, sovente vi si formano cristalli di bicarbonato potassico, i quali possono indurre in errore. T.

l'acqua: essi sono incolori quando l'acido è pur esso incolore. I sali potassici neutri prodotti da acidi potenti non cangiano i colori vegetali. Il carbonato potassico cristallizza difficilmente; esso è deliquescente. Il solfato potassico non contiene acqua, e non cangia d'aspetto al contatto dell'aria.

3° Il *cloruro platinico* produce nelle dissoluzioni dei sali potassici vuoi neutre vuoi acide un precipitato giallo cristallino pesante di cloruro platinico-potassico ($KCl + PtCl^2$), il quale si mostra immediatamente nelle dissoluzioni concentrate, e dopo un tempo più o meno lungo nelle dissoluzioni povere di potassa. La presenza di un poco di acido idroclorico libero favorisce la sua produzione; esso è poco solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool, quindi il cloruro platinico-potassico si manifesta in modo assai evidente quando si produce in un liquido alcoolico. Più sensibile ancora si rende la formazione del sale platinico-potassico, quando si evapora la dissoluzione del sale potassico col cloruro platinico in un bagno d'acqua quasi fino a secco, e si versa sopra il residuo un poco d'alcool, in cui il cloruro platinico-potassico resta senza disciogliersi. — In queste sperienze si guardi il chimico dal giudicare come sale potassico il cloruro platinico-ammonico (§ 88. c.).

4° L'*acido tartarico* aggiunto alle dissoluzioni neutre od alcaline dei sali potassici, vi produce un precipitato bianco, pesante, granuloso-cristallino, di bitartrato potassico ($\bar{T}, KO, HO$). — Se la dissoluzione potassica è alcalina, è d'uopo che si aggiunga acido tartarico finchè si ottenga una reazione acida. Il precipitato si mostra tosto nelle dissoluzioni concentrate, e lentamente nelle dissoluzioni allungate; l'agitazione del liquido ne favorisce la produzione; gli acidi minerali e gli alcali caustici disciolgono il precipitato, l'acqua fredda non lo discioglie che con difficoltà, e più facilmente lo discioglie l'acqua bollente. Quando si voglia cercare la po-

tassa col mezzo dell'acido tartarico in un liquido acido, è d'uopo dapprima renderlo neutro con soda caustica, o con carbonato sodico.

5° I sali potassici, esposti sul filo di platino alla punta della fiamma interna del cannello, colorano la fiamma esterna in violaceo; il qual fenomeno è dovuto alla riduzione ed alla successiva ossidazione di una parte del potassio. Se si sottopone a questo saggio il fosfato od il borato potassico, la colorazione è appena sensibile. La presenza di un poco di soda la impedisce affatto.

6° Quando si scalda un sale potassico con poca acqua, poi vi si aggiunge dell'alcool, e si infiamma il vapore di quest'ultimo, la fiamma che si produce apparisce tinta di colore violaceo: la presenza della soda impedisce qui pure la manifestazione del fenomeno.

b. Soda (NaO).

4° La soda, il suo idrato ed i suoi sali presentano in generale le stesse reazioni che spettano alle combinazioni potassiche: il liquido oleaginoso che si produce quando si lascia la soda caustica all'aria, si solidifica, dopo un breve intervallo di tempo, per assorbimento di acido carbonico. Il carbonato sodico si conforma facilmente in cristalli, i quali cadono in polvere se esposti all'aria. Lo stesso dicasi del solfato sodico.

2° L'*antimoniato potassico* produce nelle dissoluzioni neutre od alcaline di soda un precipitato bianco cristallino di *antimoniato sodico* (NaO, SbO^5). Questo si manifesta tosto nelle dissoluzioni concentrate, e dopo un tempo più o meno lungo nelle dissoluzioni deboli. L'agitazione violenta ne accelera l'apparizione. Quando, dopo d'aver versato l'*antimoniato potassico*, si agita il liquido con una bacchetta di vetro, in modo da fregarne le pareti del bicchiere nel quale si opera, osser-

vasi che i punti di quest'ultimo che furono fregati si coprono presto di precipitato, anche nel caso che la dissoluzione sodica non sia concentrata. La presenza dei sali potassici neutri non si oppone in veruna maniera alla formazione del precipitato; però debbesi eccettuare il carbonato potassico, il quale impedisce in tutto od in parte la produzione del fenomeno indicato, secondo che esso si trova in grande o piccola proporzione. Quando adunque si voglia cercar la soda in un liquido che contenga del carbonato potassico, sarà d'uopo l'aggiungervi acido idroclorico od acetico finchè la sua reazione alcalina sia quasi affatto distrutta. Le dissoluzioni acide debbono essere dapprima saturate con potassa, perchè l'acido libero decomporrebbe il reagente e ne precipiterebbe o l'idrato di acido antimonico, od un antimonio potassico acido.

3° I sali sodici esposti sul filo di platino alla punta della *fiamma interna* del cannello, colorano la fiamma esterna intensamente in giallo, in conseguenza della riduzione e della successiva ossidazione del sodio. Questa colorazione scorgesi anche quando v'ha poca soda con molta potassa.

4° Trattando i sali sodici con *alcool*, come abbiain detto pei sali potassici, ottiensi una fiamma fortemente colorata in giallo; la qual colorazione non è impedita dalla presenza della potassa.

5° Il *cloruro platinico* non dà verun precipitato nelle dissoluzioni sodiche; l'acido *tartarico* non precipita che le dissoluzioni sodiche concentratissime: il bitartrato sodico che generasi in queste circostanze si mostra sempre sotto forma di piccoli aghi o colonne, e non mai coll'aspetto cristallino granoso del bitartrato potassico.

c. Ammoniaca (NH_3).

1° L'ammoniaca pura, gazona alla temperatura ordinaria,

ci si presenta ordinariamente disciolta nell'acqua, facile a riconoscersi al suo odore penetrante: il calore la fa svolgere da questa sua dissoluzione.

2° I sali ammoniacali sono tutti volatili sotto l'influenza del calore, qualche volta senza decomporsi, altra volta decomponendosi: quasi tutti si disciolgono facilmente nell'acqua: le loro dissoluzioni sono incolori. I composti neutri dell'ammoniaca con gli acidi forti non alterano i colori vegetali.

3° Se si trituranò i sali ammoniacali con *idrato calcico*, meglio se vi si aggiunge di più qualche goccia d'acqua, o se si scaldano con una *dissoluzione di potassa caustica*, se ne sprigiona ammoniaca allo stato gassoso, facile a riconoscersi al suo odore particolare, alle sue reazioni sui colori vegetali, e finalmente alla nebbia bianca che essa produce quando venga in contatto d'un corpo da cui emanino vapori di acidi nitrico, od idroclorico, od acetico, o di un altro acido volatile. Questa sperienza si fa ordinariamente col mezzo di un bastoncino di vetro intriso in uno dei detti acidi: la nebbia bianca risulta dalla formazione di un sale solido dal concorso dei due vapori: l'acido idroclorico è tra gli acidi il più sensibile per tal genere di esperimento, l'acido acetico però è quello che lascia minor campo alle illusioni (25).

4° Il *cloruro platinico* reagisce coi sali ammoniacali allo

(25) La reazione del gaz ammoniaco cogli acidi diventa alquanto equivoca quando si opera a caldo, a cagione dei vapori acquosi, i quali o disciolgono il vapore bianco prodotto dall'incontro dell'acido e dell'ammoniaca, o producono essi stessi un fumo denso, quando per esempio si opera coll'acido idroclorico: si ha un mezzo assai facile di rendere manifesta l'ammoniaca, facendo il miscuglio che si deve esplorare in un tubo corto, a cui si adatti col mezzo di un turacciolo un tubetto che venga ad immergersi perpendicolarmente in una dissoluzione di nitrato mercurioso neutro: si scalda il miscuglio: per poca ammoniaca che si svolga si vedrà il liquido intorbidarsi, e dare un precipitato nero che è un sale basico mercurioso ammonico (NH_3 , NO^5 + $3\text{Hg}_2\text{O}$). (25) T.

stesso modo che coi sali di potassa; il precipitato giallo di cloruro platinico-ammonico (NH^4Cl , PtCl_2) ha un colore alquanto più chiaro che il cloruro platinico-potassico.

3° L'acido tartarico produce nelle dissoluzioni dei sali ammoniacali un precipitato di bitartrato ammonico ($\bar{\text{T}}$, NH^4O , HO) che si produce nelle stesse circostanze nelle quali si produce il bitartrato potassico; esso è però alquanto più solubile che quest'ultimo.

Riepilogo ed osservazioni. I sali potassici ed i sali sodici non sono volatili al calore rosso. I sali ammoniacali si volatilizzano facilmente, e possono perciò separarsi dai primi per mezzo del calore. — Il modo più sicuro di riconoscere l'ammoniaca si è quella di metterla in libertà mediante la potassa o la calce. — La presenza dei sali potassici non si può riconoscere che allorquando si eliminarono i sali ammoniacali, perchè gli uni e gli altri reagiscono allo stesso modo ed in modo analogo col cloruro platinico e coll'acido tartarico. Se non è presente un sale ammonico, i due reagenti indicati sono i più caratteristici per la potassa. Nei due sali insolubili prodotti dai detti reagenti, cioè nel cloruro platinico-potassico e nel bitartrato potassico, si può riconoscere la potassa dopo la loro decomposizione mediante l'azione del calore: questa base si trova allora allo stato di cloruro potassico pel primo, e di carbonato potassico pel secondo. Quanto alla soda, fino a questi ultimi tempi non si conoscevano altri caratteri distintivi che la forma cristallina e le proprietà di alcuni dei suoi sali, e la colorazione in giallo che essa comunica alla fiamma del cannello ed a quella dell'alcool. Ricerche ulteriori hanno aggiunto un nuovo reagente, l'antimoniato potassico, il quale tuttavia non conduce allo scopo che quando si adopera con precauzione e tenendo

conto delle circostanze nelle quali si opera. Prima d'impiegare questo reagente, è d'uopo che si abbia certezza che nel liquido non si contengono altre basi che la potassa e la soda, perciocchè i sali degli ossidi metallici propriamente detti, quelli delle terre propriamente dette, e delle terre alcaline, e finalmente quelli d'ammoniaca sono essi pure precipitati dall'antimoniato potassico.

§ 89.

2° GRUPPO.

Barita. Stronziana. Calce. Magnesia.

Caratteri di questo gruppo. Le terre alcaline allo stato di purezza (caustiche), o combinate collo zolfo, sono solubili nell'acqua (la magnesia però lo è ben poco): le dissoluzioni hanno reazione alcalina, la quale però non si svela nella magnesia che allorquando questa si stempra sopra carta reagente bagnata con acqua. I carbonati neutri ed i fosfati neutri delle terre alcaline sono insolubili nell'acqua: conseguentemente a queste premesse, i sali solubili delle terre alcaline non sono precipitati dal solfido idrico, bensì lo sono dai carbonati e dai fosfati alcalini: e queste reazioni distinguono gli ossidi di questo secondo gruppo da quelli del primo. Le terre alcaline ed i loro sali sono incolori e fissi.

*Reazioni particolari.*a. Barita (BaO).

1° La barita caustica è solubile anzi che no nell'acqua bollente, assai meno nell'acqua fredda: gli acidi nitrico ed idroclorico la disciolgono prontamente. L'idrato baritico non perde l'acqua d'idratazione anche quando si scalda a roventezza.

2° Per lo più i sali baritici sono insolubili nell'acqua. Quelli che sono solubili non alterano i colori vegetali; essi

poi si scompongono per l'azione del calore, tranne il cloruro. I sali insolubili nell'acqua si disciolgono nell'acido idroclorico, ad eccezione del solfato. — Il nitrato ed il cloruro sono insolubili nell'alcool, e non sono deliquescenti.

3° L'*ammoniaca* non cagiona verun precipitato nelle dissoluzioni dei sali baritici; lo stesso debbe dirsi della *potassa* (purchè non contenga carbonato potassico), la quale però precipita le dette dissoluzioni quando esse sono assai concentrate, nel qual caso il precipitato voluminoso, che è di idrato baritico (BaO, HO), si ridiscioglie quando vi si aggiunga una quantità bastevole d'acqua.

4° I *carbonati alcalini* cagionano nelle dissoluzioni baritiche un precipitato bianco di carbonato baritico (BaO, CO^2): se si adopera il carbonato ammonico, e se il liquido è acido la precipitazione non si fa compiutamente se non si riscalda il miscuglio. La presenza di un sale ammoniacale non si oppone in alcun modo alla produzione del precipitato.

5° L'*acido solforico* e tutti i *solfati solubili* aggiunti alle dissoluzioni baritiche anche allungatissime producono un precipitato polverulento bianco di solfato baritico (BaO, SO^2), che formasi istantaneamente, ed è insolubile vuoi negli acidi, vuoi negli alcali.

6° L'*acido idrofluosilicico* determina nelle dissoluzioni baritiche la formazione di un precipitato di fluoruro silicico-baritico ($3\text{BaFl}, 2\text{SiFl}^3$) incoloro, cristallino, il quale prontamente cade in fondo al vaso: questo precipitato non si manifesta nelle dissoluzioni baritiche diluite con molt'acqua che dopo qualche tempo, ed è appena sensibilmente solubile nell'acido idroclorico e nell'acido nitrico.

7° Il *fosfato sodico* produce nelle dissoluzioni baritiche neutre od alcaline un precipitato di fosfato baritico ($\text{PO}^5, 2\text{BaO}, \text{HO}$) bianco e solubile negli acidi liberi. L'aggiunzione di ammoniaca non rende nè più pronto, nè più copioso il precipitato.

8° L'acido ossalico non cagiona precipitato, ossalato baritico (BaO , $\bar{\text{O}}$), che nelle dissoluzioni baritiche concentrate. Questo precipitato è solubile negli acidi liberi. La presenza dell'ammoniaca rende più manifesta questa reazione, la quale cessa di essere visibile solo quando la dissoluzione baritica è molto allungata.

9° I sali baritici comunicano alla fiamma dell'alcool un colore giallognolo, il quale però non può dirsi caratteristico.

b. Stronziana, (SrO).

1° La stronziana, il suo idrato, ed i suoi sali rassomigliano molto nelle loro proprietà generali alle combinazioni corrispondenti della barita. — L'idrato è meno solubile nell'acqua che l'idrato baritico. — Il cloruro stronzianico si discioglie nell'alcool anidro; il nitrato stronzianico è solubile nell'alcool debole. Ambidue questi ultimi sali sono deliquescenti.

2° I sali di stronziana reagiscono allo stesso modo che i sali baritici coll'ammoniaca, colla potassa, coi carbonati alcalini, e col fosfato sodico.

3° L'acido solforico ed i solfati producono nelle dissoluzioni stronzianiche un precipitato di solfato stronzianico (SrO , SO^3), che si presenta sotto l'aspetto di una polvere bianca insolubile negli alcali e negli acidi. Il solfato stronzianico è assai più solubile nell'acqua che il solfato baritico, perciò esso non si manifesta nelle dissoluzioni allungate di stronziana che dopo un certo tempo: in ogni caso, quando per precipitare la stronziana si impiega la dissoluzione di solfato calcico, il precipitato si forma sempre con lentezza anche nelle dissoluzioni concentrate.

4° L'acido idrofluosilicico non precipita le dissoluzioni stronzianiche ancorchè esse siano concentrate.

5° L'acido ossalico cagiona nelle dissoluzioni di stronziana, ancorchè non molto concentrate, un precipitato bianco di

ossalato stronzianico ($\text{SrO}, \bar{\text{O}}$), il quale però non si forma che dopo qualche tempo dall'addizione del reagente. L'addizione dell'ammoniaca favorisce la separazione del precipitato e lo rende più abbondante.

6° Quando ai sali stronzianici solubili nell'acqua o nell'alcool si aggiunga alcool debole, e scaldato il miscuglio si accenda il vapore alcoolico che ne emerge, la fiamma si colora intensamente in rosso di carmino, specialmente quando si rimesta il miscuglio. — Si abbia però l'avvertenza di non confondere questo colore con quello che in pari circostanze vien prodotto dalla calce.

c. Calce (CaO).

4° La calce, il suo idrato, ed i suoi sali hanno molta analogia colle combinazioni corrispondenti di barita e di stronziana. — L'idrato calcico è assai meno solubile nell'acqua che gli idrati baritico e stronzianico, ed inoltre esso è meno solubile nell'acqua calda che nella fredda: il calore rosso ne scaccia l'acqua di idratazione. Il cloruro ed il nitrato calcico si disciolgono facilmente nell'alcool e sono deliquescenti.

2° L'ammoniaca, la potassa, i carbonati alcalini, il fosfato sodico reagiscono coi sali calcici affatto allo stesso modo che coi sali baritici.

3° L'acido solforico ed il solfato sodico producono immediatamente, nelle dissoluzioni calciche concentrate, un precipitato bianco di solfato calcico (CaO, SO^3) che si discioglie in molt'acqua, ed è più solubile negli acidi che nell'acqua pura. Se le dissoluzioni calciche non sono concentrate, il precipitato non si forma che per lunga reazione, e finalmente esso non si manifesta se le dissoluzioni sono assai allungate. — Non è a dirsi che una dissoluzione di solfato calcico (gesso) non precipita le dissoluzioni calciche; neppure le precipita una dissoluzione satura a freddo di solfato potassico a

cui siasi aggiunto un volume d'acqua eguale al suo, od almeno non le precipita immediatamente. — Se le dissoluzioni calciche sono così deboli che l'acido solforico non vi produca un precipitato, questo si manifesta tosto quando loro si aggiunga dell'alcool.

4° L'acido *idrofluosilicico* non precipita le dissoluzioni calciche.

5° L'acido *ossalico* aggiunto alle dissoluzioni calciche neutre anche assai allungate, vi produce un precipitato bianco di ossalato calcico (CaO , O), che si forma più abbondantemente e più prontamente quando al liquido si aggiunga dell'ammoniaca. L'ossalato calcico si discioglie facilmente negli acidi nitrico ed idroclorico, non negli acidi acetico ed ossalico.

6° I sali solubili di calce comunicano alla fiamma dell'alcool un colore giallo rosso, che si può facilmente scambiare con quello che è prodotto in pari circostanze dalla stronziana.

d. Magnesia (MgO).

1° La magnesia ed il suo idrato sono di color bianco ed in polvere meno densa che le combinazioni corrispondenti delle altre terre alcaline, sono appena solubili nell'acqua fredda, e lo sono ancor meno nell'acqua calda. L'idrato magnesico perde l'acqua di idratazione per l'azione del calore.

2° Tra i sali magnesici alcuni sono solubili nell'acqua, altri sono insolubili. I primi hanno un sapore amaro nauseante, se neutri non alterano i colori vegetali, e sottoposti all'azione del calore rosso, sovente anche per la sola evaporazione delle loro dissoluzioni, si decompongono, tranne però il solfato magnesico: i secondi sono tutti solubili nell'acido idroclorico.

3° L'ammoniaca aggiunta ad una dissoluzione di un sale magnesico neutro, precipita una parte della magnesia allo stato di idrato (MgO , HO) sotto forma di un sedimento bianco voluminoso: l'altra parte della magnesia rimane nella

dissoluzione, combinato col sale ammonico che si produsse, formando con esso un doppio sale che l'ammoniaca non vale più a decomporre. Da questa tendenza dei sali magnesici a formare coi composti ammoniacali siffatti sali doppi risulta, che in presenza di un sale ammonico i sali magnesici non sono precipitati per l'ammoniaca, ovvero, ciò che torna allo stesso, che l'ammoniaca non cagiona verun precipitato nelle dissoluzioni magnesiche acide, e che un precipitato che l'ammoniaca avesse prodotto in una dissoluzione di un sale magnesico neutro si ridiscioglie per l'addizione di un sale ammonico.

4° La *potassa* e la *barita caustica* precipitano la *magnesia* dalle dissoluzioni dei suoi sali allo stato di idrato: la separazione di questo precipitato è favorita dall'azione del calore; i sali ammonici lo ridisciogliono.

Se prima d'aggiungere la *potassa* o la *barita*, si versa in una dissoluzione di un sale magnesico una quantità sufficiente di un sale ammonico solubile, i due reagenti menzionati non vi producono più verun precipitato; se però in tali circostanze si fa bollire la dissoluzione con un eccesso di *potassa*, vedesi tosto apparire il precipitato, poichè cessa la cagione che lo teneva disciolto, cioè la presenza di un sale ammonico, il quale vien decomposto per l'azione della *potassa*.

5° Il *carbonato potassico* produce, nelle dissoluzioni magnesiche neutre, un precipitato bianco di carbonato magnesico basico ($3(\text{MgO}, \text{CO}^5) + \text{MgO}, \text{HO}$). La quarta parte dell'acido carbonico del carbonato potassico decomposto trovasi isolata, e tiene in dissoluzione una parte del carbonato magnesico allo stato di bicarbonato. La bollizione scaccia questa porzione di acido carbonico, quindi accelera la precipitazione, ed aumenta la copia del precipitato. I sali ammonici si oppongono pure a queste precipitazioni, e ridisciogliono una parte del precipitato.

6° Il *carbonato ammonico* non precipita a freddo le dissoluzioni magnesiche, e le precipita ma incompiutamente colla bollizione. I sali ammoniaci impediscono totalmente questa reazione.

7° Il *fosfato sodico* produce nelle dissoluzioni magnesiche neutre non troppo allungate un precipitato polverulento bianco di fosfato magnesico (PO^5 , 2MgO , H_2O), la cui formazione è favorita dalla bollizione. Se però prima di versare nella dissoluzione magnesica il fosfato sodico vi si aggiunge ammoniacca, allora producesi anche nelle dissoluzioni debolissime un precipitato bianco cristallino di fosfato basico ammonico-magnesico (PO^5 , 2MgO , NH_4O) bianco e cristallino: la deposizione di questo precipitato si accelera coll'agitare violentemente il liquido mediante un bastoncino di vetro, e quando la dissoluzione è tanto allungata che nè anche per questo mezzo si manifesti il precipitato, osservasi tuttavia dopo qualche giorno, che i punti che furono toccati dal bastoncino con cui si agitò il liquido si coprono di una crosta bianca. Il cloruro ammonico, ed in generale i sali ammoniaci, non valgono a disciogliere il precipitato accennato, bensì lo disciolgono gli acidi liberi, anche l'acetico.

8° L'*ossalato ammonico* produce nelle dissoluzioni magnesiche un precipitato bianco di ossalato magnesico (MgO , $\bar{\text{O}}$), la cui formazione viene impedita dai sali ammoniaci. L'acido ossalico libero non produce precipitato.

9° L'*acido solforico*, l'*acido idrofluosilicico* non precipitano le dissoluzioni magnesiche.

10° Quando si bagna la magnesia, od un sale magnesico con una dissoluzione di *nitrato cobaltico*, e si sottopone poi alla fiamma del cannello per lungo tempo sul carbone, ottiensì una massa che ha colore rosso incarnato non mai molto deciso, che però si scorge manifestamente dopo il raffreddamento.

Riepilogo ed osservazioni. La magnesia si distingue dalle altre terre alcaline particolarmente per la poca solubilità del suo idrato, per la grande solubilità del suo solfato, e per la tendenza dei suoi sali a formare sali doppi colle combinazioni ammoniacali. — Per riconoscere la magnesia, si eliminano dapprima la barita, la stronziana, la calce quando queste si trovano ad un tempo colla magnesia: per ciò fare si aggiunge sale ammoniaco, poi carbonato ammonico, e portasi il miscuglio alla bollizione, ovvero dopo l'addizione del sale ammoniaco si precipitano la barita e la stronziana con solfato potassico, e la calce con ossalato ammonico; dopo del che si precipita la magnesia, il che si fa sempre per mezzo del fosfato sodico-ammonico. — È sempre facile riconoscere la barita al precipitato che immediatamente vien prodotto dalla dissoluzione di solfato calcico, ed alla sua precipitazione mediante l'acido idrofluosilicico. — La reazione della stronziana col solfato calcico è un carattere distintivo per questa terra allora solo che la dissoluzione non contiene barita, la quale perciò debb'essere eliminata quando si voglia ricercare la stronziana. Questa separazione meglio è farla convertendo le due terre in cloruri, e trattando questi dopo l'essiccazione col mezzo dell'alcool assoluto, il quale discioglie il cloruro stronzianico, non il cloruro baritico. — Nella ricerca della stronziana mediante la fiamma dell'alcool è d'uopo star sulle guardie per non prendere per indizio della detta base la colorazione cagionata dalla calce. Per riconoscere la calce si sceglie sempre l'acido ossalico: però prima di usare questo reagente è d'uopo eliminare la barita e la stronziana col mezzo del solfato potassico, perciocchè queste terre si comportano coll'acido ossalico come la calce, la differenza non consistendo che nella sensibilità della reazione. Nella separazione della barita e della stronziana mediante il solfato potassico, una parte della calce può essa pure venir precipitata, ma ciò non

impedisce che rimanga tanto di calce disciolta nel liquido, che l'acido ossalico ne sveli la presenza senza lasciar luogo ad esitazione. Per riconoscere le terre alcaline nei loro fosfati, il meglio è decomporre questi ultimi per mezzo del cloruro ferrico, dopo avervi aggiunto dell'acetato potassico (§ 101. a. 8°). Quando esse sono combinate coll'acido ossalico, si riconoscono sottoponendole alla calcinazione che le converte in carbonati; quando si vogliono riconoscere la barita e la stronziana nei loro solfati è d'uopo trattar questi mediante un carbonato alcalino (V. § 100.).

§ 90.

3° GRUPPO.

Allumina. Ossido cromatico.

Caratteri di questo gruppo. L'allumina e l'ossido cromatico allo stato di purezza ed a quello di idrato sono insolubili nell'acqua; coll'acido carbonico non formano sali neutri: i loro solfuri non si possono ottenere per via umida, il che vale a dire che il solfido idrico non precipita nè l'ossido cromatico, nè l'allumina. Il solfuro ammonico precipita ambidue questi ossidi allo stato di idrato: questa reazione distingue i corpi di questo gruppo da quelli dei due gruppi precedenti.

*Reazioni particolari.*a. Allumina (Al^3O^3).

1° L'allumina ed il suo idrato sono incolori e fissi: l'allumina pura si discioglie negli acidi lentamente e con difficoltà; l'idrato amorfo vi si discioglie facilmente, non così quando è cristallizzato. — L'allumina si discioglie prontamente negli acidi quando fu trattata cogli alcali a forte calore.

2° I sali alluminici sono incolori, quasi tutti fissi, alcuni solubili, altri no. I sali solubili hanno un sapore dolcigno astringente, arrossano la tintura di tornasole; sottoposti al

calor rosso perdono i loro acidi. — I sali alluminici insolubili si disciolgono nell'acido idroclorico, ad eccezione di alcuni composti che trovansi in natura. I sali insolubili diventano capaci di disciogliersi negli acidi quando si trattano con carbonato sodico ad un forte calore.

3° La *potassa* produce nelle dissoluzioni dei sali alluminici un precipitato voluminoso di idrato alluminico ($\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$), il quale per lo più ritiene della potassa, e sovente è mescolato ad un sale basico; questo precipitato si ridiscoglie compiutamente in un'eccedenza di potassa caustica: se a questa dissoluzione si aggiunge *cloruro ammonico* l'allumina nuovamente si precipita e questa reazione si manifesta anche a freddo, ma si fa compiuta sotto l'influenza del calore (V. § 23.). I sali ammoniacali non si oppongono alla precipitazione.

4° L'*ammoniaca* produce parimente un precipitato di idrato alluminico, accompagnato da un sale basico, e da ammoniaca. Una grande eccedenza di reagente ridiscoglie questo precipitato, ma con difficoltà tanto maggiore quanto maggiore è la proporzione di sale ammonico contenuta nella dissoluzione alluminica. Questa reazione spiega il perchè l'allumina tenuta in dissoluzione col mezzo della potassa è compiutamente precipitata per mezzo del cloruro ammonico.

5° Quando l'allumina od una delle sue combinazioni si scaldano a rosso sul carbone alla fiamma del cannello, poi si bagnano con dissoluzione di *nitrato cobaltico*, e nuovamente si scaldano, ottiensì una massa non fusa, ed intensamente colorata in azzurro celeste: questa è una combinazione dei due ossidi. Il colore si manifesta ben chiaramente dopo il raffreddamento; al lume d'una candela esso appare come violaceo.

b. Ossido cromatico (Cr^2O^3).

1° L'ossido cromatico è una polvere di color verde: il suo idrato è pure pulverulento e di colore azzurrognolo verde

grigio. — L'ossido cromico ha due modificazioni; nell'una esso disciogliesi facilmente negli acidi deboli, nell'altra è quasi insolubile; ma l'acido solforico concentrato e bollente lo discioglie, sempre però con difficoltà. La modificazione solubile passa rapidamente all'insolubile sotto l'influenza di un forte calore, e facendosi incandescente. — L'idrato di ossido cromico si discioglie facilmente negli acidi.

2° Le due modificazioni dell'ossido nuovamente si incontrano nei sali: quelli che corrispondono all'ossido insolubile sono di un colore violaceo chiaro, insolubili nell'acqua e negli acidi; gli altri corrispondenti all'ossido solubile sono verdi, in parte solubili, in parte insolubili nell'acqua, ma tutti senza eccezione solubili negli acidi; tra questi, molti passano per l'azione del calore alla modificazione insolubile prendendo un colore violaceo: la fusione colla soda li rende alla loro primitiva solubilità. — Le dissoluzioni dei sali che hanno per base l'ossido cromico presentano, anche quando sono disciolti in molt'acqua, un colore affatto particolare verde nerastro. Le dissoluzioni di alcuni doppi sali, come per esempio dell'allume di cromo, dell'ossalato cromico-potassico sono di colore violaceo nerastro. — I sali di cromo solubili tingono in rosso il tornasole: quelli che sono fatti da un acido volatile si decompongono per l'azione del calor rosso.

3° La *potassa* produce nelle dissoluzioni di ossido cromico un precipitato verde azzurrognolo di idrato d'ossido cromico ($\text{Cr}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$), che si discioglie facilmente e compiutamente in un'eccedenza di reagente: la dissoluzione è di colore verde di smeraldo. Quando si fa bollire lungo tempo questa dissoluzione, il precipitato compare nuovamente ed il liquido diventa compiutamente incolore. Se nella dissoluzione potassica di ossido cromico si versa cloruro ammonico, e poi si scalda il miscuglio, l'idrato di ossido cromico precipita nuovamente.

4° L'ammoniaca produce nelle dissoluzioni cromatiche il precipitato stesso di idrato di ossido cromatico. Un'eccedenza di precipitato lo discioglie a freddo in piccola quantità: la dissoluzione prende il colore rosso dei fiori del persico; se la dissoluzione si espone al calore dopo avervi aggiunto una eccedenza di ammoniaca, la precipitazione si fa compiuta.

5° Quando si fonde l'ossido cromatico, od una sua combinazione con nitro ed un poco di carbonato sodico, si ottiene, in qualunque condizione si operi, del cromato potassico; perciocchè una parte dell'ossigeno dell'acido nitrico si separa e converte l'ossido in acido cromatico che si combina colla potassa del nitrato decomposto, e colla soda. (Quanto alle reazioni dell'acido cromatico vedasi il § 99. b.).

6° Il fosfato sodico ammonico (sale di fosforo) discioglie l'ossido cromatico ed i suoi sali alla fiamma di ossidazione come a quella di riduzione, e somministra una perla di un vetro limpido e debolmente colorato in giallo verde, che col raffreddamento diventa verde di smeraldo. Il borato sodico produce lo stesso effetto.

Riepilogo ed osservazioni. La solubilità dell'idrato di ossido cromatico e dell'allumina nella potassa, ed il loro precipitarsi quando alla dissoluzione potassica si aggiunga del cloruro ammonico, sono caratteri pei quali questi due ossidi si distinguono dagli ossidi degli altri gruppi precedenti, e servono a riconoscere con certezza l'allumina quando non esiste ossido cromatico. Quando quest'ultimo trovasi nella sostanza che si esamina, il che dassi già a riconoscere al colore della dissoluzione, ed in ogni caso alla reazione che si manifesta trattandola col sale di fosforo al cannello, è d'uopo eliminarlo prima che si proceda alla ricerca dell'allumina. Questa eliminazione si fa compiutamente fondendo il miscuglio degli ossidi

con nitro. La separazione dell'ossido cromico mediante la bollizione della sua dissoluzione potassica, è ordinariamente sufficiente purchè la bollizione sia bastantemente lunga; questo mezzo però non è scevro d'incertezza e può dare dei risultati illusorii. Debbesi ancora osservare che nelle dissoluzioni di allumina e di ossido cromico per mezzo degli alcali, non si manifestano precipitati quando esse contengono sostanze organiche non volatili, come zucchero, acido tartarico, ecc.

§ 91.

4° GRUPPO.

Ossido zincico. Ossido manganoso. Ossido niccolico. Ossido cobaltico. Ossido ferroso. Ossido ferrico.

Caratteri di questo gruppo. I solfuri corrispondenti a questi ossidi sono più o meno solubili negli acidi, ed insolubili nell'acqua, negli alcali, e nei solfuri alcalini. Perciò le dissoluzioni dei sali di questi ossidi non sono precipitate dal solfido idrico quando esse contengono un acido libero; se esse sono neutre o non sono precipitate, o non lo sono che incompiutamente; se poi esse sono alcaline, o se invece del solfido idrico si adopra un solfuro alcalino, la precipitazione è compiuta.

Reazioni particolari.

a. Ossido zincico (ZnO).

1° L'ossido zincico ed il suo idrato sono bianchi, polverulenti, facili a disciogliersi negli acidi idroclorico, nitrico, solforico. L'ossido zincico scaldato a rosso diviene di color giallo, e riprende la sua bianchezza col raffreddamento.

2° Le combinazioni dell'ossido zincico sono senza colore: i suoi sali neutri tingono in rosso il tornasole: tutti si decompongono facilmente colla calcinazione, eccetto il solfato il quale resiste al calore rosso nascente.

3° Il *solfido idrico* precipita nelle dissoluzioni neutre di

zinco una parte di questo metallo allo stato di solfuro bianco (ZnS). Nelle dissoluzioni acide non ha luogo verun precipitato, purchè l'acido sia nel novero degli energici.

4° Il *solfuro ammonico* precipita come il solfido idrico lo zinco allo stato di solfuro quando la dissoluzione è neutra. Il precipitato, di color bianco, non si discioglie nè per un eccesso di solfuro ammonico, nè per l'addizione di potassa o di ammoniaca, ma si discioglie facilmente negli acidi idroclorico, nitrico, e nell'acido solforico allungato.

5° La *potassa* e l'*ammoniaca* cagionano nelle dissoluzioni zinciche un precipitato di idrato d'ossido zincico (ZnO , HO) che si presenta bianco e gelatinoso, e si ridiscioglie in un'eccedenza di precipitante.

6° Il *carbonato potassico* precipita lo zinco allo stato di carbonato basico ($3(\text{ZnO}$, $\text{HO}) \cdot 2(\text{ZnO}$, $\text{CO}^2)$) insolubile in un'eccedenza di reagente. I sali ammoniacali impediscono questa precipitazione, o ridisciolgono il precipitato che si fosse già formato, costituendo doppi sali di ossido zincico e di ammoniaca.

7° Il *carbonato ammonico* determina lo stesso precipitato che si produce dal carbonato potassico; un'eccedenza di reagente lo ridiscioglie.

8° L'ossido zincico, ed i suoi sali mescolati con carbonato sodico, ed esposti alla *fiamma riducente* del cannello, coprono il carbone di una crosta, la quale mentre è ancor calda è gialla, e diventa bianca pel raffreddamento, ed è di ossido zincico; essa ha origine da che lo zinco ridotto è convertito in vapori, e passando attraverso la fiamma esterna nuovamente si ossida.

9° L'ossido zincico ed i sali zincici inumiditi con la dissoluzione di *nitrato cobaltico* e scaldati alla fiamma del cannello non si fondono e danno una massa colorata in bel verde, combinazione questa di ossido zincico e di ossido cobaltico.

b. Ossido manganoso (MnO).

1° L'ossido manganoso è grigio verde: il suo idrato è bianco: ambidue attraggono l'ossigene dall'aria e si colorano in bruno passando allo stato di ossido manganico: ambidue si disciogliono facilmente negli acidi idroclorico, nitrico e solforico.

2° I sali manganosi sono incolori o di un colore rosso pallido; alcuni solubili, altri no: i primi, toltone il solfato, si decompongono al calor rosso: le loro dissoluzioni non alterano i colori vegetali.

3° Il *solfido idrico* non precipita le dissoluzioni acide dei sali manganosi; non precipita neppure le dissoluzioni neutre, od almeno le precipita assai incompiutamente.

4° Il *solfuro ammonico* precipita dalle dissoluzioni neutre (come il solfido idrico dalle dissoluzioni alcaline) tutto il manganese allo stato di solfuro manganoso (MnS) sotto forma di un precipitato di colore incarnato pallido, che si colora in bruno al contatto dell'aria, che non si discioglie nè nel solfuro ammonico, nè negli alcali, e che si discioglie facilmente negli acidi nitrico ed idroclorico.

5° La *potassa* e l'*ammoniaca* producono nelle dissoluzioni manganose precipitati bianchi di idrato d'ossido manganoso (MnO, HO), che in contatto dell'aria si colora tosto in bruno, e finalmente in bruno nero, passando, a cagione dell'ossigene che assorbe, allo stato di idrato di ossido manganico.

L'*ammoniaca* ed il carbonato ammonico non ridisciogliono il precipitato; però la presenza del cloruro ammonico impedisce affatto la precipitazione mediante l'*ammoniaca*, e parzialmente quella che cagionerebbe la potassa. Quando il precipitato è già formato, il cloruro ammonico aggiunto al liquido non ne discioglie che quella parte che non è ancora passata al grado superiore di ossidazione. La dissoluzione

dell'idrato di ossido manganoso nel sale ammoniaco proviene dalla tendenza dei sali manganosi a formare sali doppi coi sali ammoniaci: le dissoluzioni limpide di questi doppi sali si colorano in bruno al contatto dell'aria, e danno un precipitato di idrato di ossido manganico (Mn^2O^3, HO).

6° Quando si fonde su d'una lamina di platino una combinazione di manganese con soda alla fiamma esterna del cannello, ne risulta del manganato sodico (NaO, MnO^3), il cui colore è, a caldo, verde, dopo il raffreddamento diventa verde azzurro; la massa fusa si fa opaca col raffreddarsi: questa reazione fa facilmente conoscere anche piccole quantità di manganese; essa diviene ancor più sensibile quando alla soda si aggiunga una piccola proporzione di nitro.

7° Il *borace* ed il *sale di fosforo* disciolgono le combinazioni di manganese nella fiamma ossidante del cannello, producendo un vetro violaceo, che col raffreddamento apparisce di colore di ametista: questo vetro perde il suo colore nella fiamma interna a cagione del passaggio dell'ossido manganico allo stato di ossido manganoso. Se grande è la quantità del manganese, il borato sodico prende un colore nero: il sale di fosforo somministra sempre un vetro trasparente, il quale nella fiamma interna si scolora più facilmente che il vetro prodotto dal borato sodico.

c. Ossido niccolico (NiO).

1° L'ossido niccolico è una polvere grigia: il suo idrato è verde; ambedue non si alterano pel contatto dell'aria, e si disciolgono facilmente negli acidi idroclorico, nitrico, solforico.

2° I sali di ossido niccolico sono per lo più gialli se anidri, verdi se allo stato di idrato; le loro dissoluzioni sono di un verde chiaro. I sali niccolici solubili e neutri colorano in rosso la tintura di tornasole, e si decompongono per la calcinazione.

3° Il *solfido idrico* non precipita le dissoluzioni niccoliche

acide; non precipita le dissoluzioni neutre, o non produce che una precipitazione incompleta.

4° Il *solfuro ammonico* produce nelle dissoluzioni niccoliche neutre (come il solfido idrico nelle dissoluzioni alcaline) un precipitato nero di solfuro niccolico (NiS), che non è affatto insolubile nel solfuro ammonico; cosicchè il liquido entro cui esso si precipita, conserva sempre un colore bruniccio. L'acido idroclorico discioglie il solfuro niccolico con difficoltà; l'acqua regia facilmente.

5° La *potassa* produce nelle dissoluzioni niccoliche un precipitato di colore verde chiaro, insolubile nella potassa, che non si altera pel contatto dell'aria, e che è di idrato di ossido niccolico ($\text{NiO}, \text{H}_2\text{O}$). Il carbonato ammonico discioglie questo precipitato, la dissoluzione è verde azzurra, e la potassa ne precipita l'ossido niccolico allo stato di idrato di colore giallo verde.

6° L'*ammoniaca* precipita dapprima l'ossido niccolico idratato; un'eccedenza di reagente ridiscioglie l'ossido, formando un doppio sale niccolico-ammonico di colore azzurro. La potassa ne precipita nuovamente l'ossido idratato. L'ammoniaca non produce verun precipitato nelle dissoluzioni niccoliche, nelle quali contiensi un acido libero od un sale ammonico.

7° Il *cianuro potassico* produce nelle dissoluzioni niccoliche un precipitato verde giallognolo di cianuro niccolico, (NiCy), che in un'eccedenza di precipitante si discioglie formando una dissoluzione gialla bruniccia di cianuro niccolico-potassico (KCy, NiCy). L'acido solforico e l'idroclorico decompongono il cianuro potassico, e ne precipitano il cianuro niccolico, il quale poi si ridiscioglie in un'eccedenza di questi acidi, lentamente a freddo, facilmente per mezzo della bollizione.

8° Il *borace* ed il *sale di fosforo* disciolgono alla fiamma

esterna del cannello le combinazioni di ossido niccolico, e danno un vetro limpido, colorato in giallo scuro tendente al rosso bruno, che divien più chiaro e quasi incolore pel raffreddamento; l'addizione di un poco di nitro o di carbonato potassico cangia il colore del vetro in azzurro purpureo o purpureo scuro. — Il sale di fosforo non cangia colore nella fiamma interna; il vetro del borace diventa nella stessa fiamma grigio e torbido in grazia della riduzione del nickel.

d. Ossido cobaltico (CoO).

1° L'ossido cobaltico è pulverulento e di color grigio: il suo idrato è di color rosso pallido. Ambidue si disciolgono facilmente negli acidi idroclorico, nitrico e solforico.

2° I sali cobaltici anidri sono azzurri; quando sono allo stato di idrato sono di un colore rosso chiaro tutto lor proprio: le loro dissoluzioni conservano questo colore anche quando si diluiscono in molt'acqua. I sali cobaltici solubili neutri arrossano la tintura di tornasole, e si decompongono al calor rosso.

3° Il *solfido idrico* non precipita l'ossido cobaltico dalle sue dissoluzioni acide; esso precipita, ma assai incompiutamente, le dissoluzioni cobaltiche contenenti acidi assai deboli: il precipitato è nero.

4° Il *solfuro ammonico* nelle dissoluzioni cobaltiche neutre, come il *solfido idrico* nelle dissoluzioni alcaline cobaltiche, cagiona un precipitato di solfuro cobaltico (CoS), il quale è insolubile negli alcali e nel solfuro ammonico, disciogliesi difficilmente nell'acido idroclorico, facilmente nell'acqua regia.

5° La *potassa* produce nelle dissoluzioni cobaltiche un precipitato di un sale cobaltico basico di colore azzurro, che prendendo ossigeno dall'aria si colora in verde, che colla bollizione passa ad un colore rosso pallido, e che per lo più è misto con sopraossido che ne altera il colore naturale:

questo precipitato è insolubile nella potassa, si discioglie compiutamente nel carbonato ammonico neutro; la dissoluzione è intensamente colorata in rosso violaceo, la potassa non vi produce precipitato, o non lo produce che assai tenue.

6° L'*ammoniaca* produce lo stesso precipitato che la potassa: un'eccedenza di reagente lo ridiscioglie; questa dissoluzione è di colore bruno rossiccio, e la potassa non vi cagiona nessun precipitato, o ne cagiona uno assai scarso. L'*ammoniaca* non produce precipitati nelle dissoluzioni cobaltiche, le quali contengono acidi liberi o sali ammoniacali.

7° Quando ad una dissoluzione cobaltica si aggiunge acido idroclorico, quindi *cianuro potassico*, ne risulta un precipitato bianco bruniccio di cianuro cobaltico (CoCy), che in presenza di un'eccedenza di precipitante, trovandosi libero dell'acido idrocianico, si cangia tosto in cobalti-cianuro potassico ($\text{Cy}^6\text{Co}^2 + 3\text{K} = 2\text{Ccy} + 3\text{K}$): gli acidi non producono verun precipitato nella dissoluzione di questo sale.

8° Il *borato sodico* discioglie le combinazioni cobaltiche sia nella fiamma interna che nella fiamma esterna del cannello; il vetro che ne risulta è limpido, di colore azzurro elegante, e quando è ricco di cobalto apparisce quasi nero. Questa reazione è tanto sensibile quanto caratteristica. Meno sensibile è la reazione col sale di fosforo, quantunque identica colla precedente.

e. Ossido ferroso (FeO).

1° L'ossido ferroso è nero; il suo idrato è bianco, assorbe facilmente l'ossigene quando è umido, e si colora tosto in verde grigio e finalmente in rosso bruno. Ambidue si disciolgono con prontezza negli acidi idroclorico, nitrico, solforico.

2° I sali ferrosi hanno un colore verdiccio, le loro dissoluzioni non presentano colore che quando sono concentrate, prendono facilmente ossigene dall'aria, e si cangiano in sali

ferroso-ferrici. I sali ferrosi solubili e neutri arrossano la tintura di tornasole, e si decompongono al calor rosso.

3° Il *solfido idrico* non precipita le dissoluzioni acide ferrose, e precipita, ma incompiutamente, le dissoluzioni dei sali neutri formati da acidi deboli: il precipitato è nero.

4° Il *solfuro ammonico* nelle dissoluzioni neutre (come il solfido idrico nelle dissoluzioni alcaline) di ossido ferroso precipita tutto il ferro allo stato di solfuro ferroso (FeS) di color nero, insolubile negli alcali e nei solfuri alcalini, ma solubile facilmente negli acidi idroclorico e nitrico.

5° La *potassa* e l'*ammoniaca* producono nelle dissoluzioni ferrose un precipitato di idrato di ossido ferroso (FeO , H_2O), che al momento della precipitazione è bianco, ma che pel contatto dell'aria si ossida, e tosto si colora in verde sporco, e finalmente in rosso bruno. I sali ammoniaci impediscono parzialmente la precipitazione mediante la potassa, e totalmente quella che verrebbe cagionata dall'ammoniaca. Queste dissoluzioni, operate sotto l'influenza dei sali ammoniaci, danno pel contatto dell'aria un precipitato di ossido ferrico.

6° Il *cianuro ferroso-potassico* produce nelle dissoluzioni ferrose un precipitato bianco azzurrognolo di ferrocianuro ferroso-potassico ($2\text{Cfy} + \text{K} + 3\text{Fe}$), il quale assorbendo ossigene dall'atmosfera diventa tosto azzurro, perciocchè di tre equivalenti di questa combinazione tutto il potassio, ed un equivalente di ferro si ossidano e restano due equivalenti di azzurro di Berlino ($3\text{Cfy} + 2\text{Fe}^2$). L'acido nitrico od il cloro producono tosto questo cangiamento.

7° Il *cianuro ferrico-potassico* produce nelle dissoluzioni ferrose un precipitato di un bel colore azzurro di cianuro ferroso-ferrico ($2\text{Cfy} + 3\text{Fe}$); questo composto quanto al colore non differisce dall'azzurro di Berlino propriamente detto: esso è insolubile nell'acido idroclorico; la potassa lo decompone con facilità. Se la dissoluzione ferrosa è molto allungata,

il reagente non vi produce che un colore verde azzurro scuro.

8° Il *borato sodico* discioglie alla fiamma ossidante i sali ferrosi e produce un vetro colorato in rosso scuro, che nella fiamma interna si colora in *verde di bottiglia* a cagione del passaggio dell'ossido ferrico allo stato di ossido ferroso-ferrico. Questi due colori scompaiono totalmente od in parte pel raffreddamento. Il sale di fosforo si comporta come il borato sodico; ma il colore del suo vetro scema in modo più deciso col raffreddamento.

f. Ossido ferrico (Fe_2O_3).

1° L'ossido ferrico è una polvere ora più ora meno intensamente colorata in rosso bruno; il suo idrato ha un colore alquanto meno scuro: ambidue si disciolgono prontamente nell'acido idroclorico, nel nitrico e nel solforico; però l'idrato più facilmente che l'ossido, massimamente se stato esposto ad una temperatura elevata.

2° I sali ferrici sono più o meno colorati in rosso giallo; le loro dissoluzioni mostrano questo colore anche quando sono allungate con molt'acqua: quelli che sono solubili e neutri arrossano la carta tinta col tornasole, e si decompongono al calor rosso.

3° Il *solfido idrico* produce nelle dissoluzioni, vuoi neutre, vuoi acide, dei sali ferrici un intorbidamento lattiginoso per zolfo che si separa: l'ossido ferrico ed il solfido idrico si decompongono reciprocamente; l'idrogeno prende all'ossido un terzo del suo ossigene e forma acqua; quindi il sale ferrico passa allo stato di sale ferroso, e lo zolfo del solfido idrico decomposto precipita (26).

(26) Conseguenza di questa riduzione dell'ossido ferrico Fe_2O_3 in ossido ferroso Fe_2O_2 si è che se la dissoluzione era neutra prima dell'azione del solfido idrico, deve trovarsi dopo dotata di una reazione acida, la capacità di saturazione dell'ossido ferroso essendo minore di quella dell'ossido ferrico. $\text{Fe}_2\text{O}_3, (\text{SO}_3)^3 - \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_2, (\text{SO}_3)^2 + \text{SO}_3$. T.

4° Il solfuro ammonico nelle dissoluzioni ferriche neutre (come il solfido idrico nelle dissoluzioni alcaline) precipita tutto l'ossido ferrico allo stato di solfuro ferroso (FeS). Sotto questa reazione il sale ferrico passa allo stato di sale ferroso. Se la dissoluzione è assai allungata, il reagente non vi produce che una colorazione verde nera, ed il solfuro non si precipita allora che dopo un lungo riposo. Parlando dell'ossido ferroso abbiamo esposto i rapporti di solubilità di questo solfuro.

5° La potassa e l'ammoniaca producono nelle dissoluzioni dei sali ferrici un precipitato voluminoso di idrato d'ossido ferrico ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}$) di colore rosso bruno, insolubile in un eccesso di reagente come pure nei sali ammoniacali.

6° Il cianuro ferroso-potassico produce nelle dissoluzioni ferriche anche assai allungate un precipitato di un bell'azzurro, insolubile nell'acido idroclorico, che si decompone facilmente per mezzo della potassa, e dà dell'ossido ferrico. Questo precipitato è un cianuro ferroso-ferrico (azzurro di Berlino ($3\text{Cfy} + 2\text{Fe}^2$)).

7° Il cianuro ferrico-potassico colora le dissoluzioni ferriche alquanto in rosso bruno, ma non vi produce verun precipitato.

8° Al cannello i sali ferrici danno le stesse reazioni che i sali ferrosi.

Riepilogo ed osservazioni. Fra gli ossidi del quarto gruppo l'ossido zincico solo è solubile nella potassa: per questa sua proprietà esso si distingue dagli altri ossidi suoi compagni, e si approssima a quelli del terzo gruppo. Esso però si allontana assai dall'ossido cromatico e dall'allumina, in quanto che il solfido idrico lo precipita dalla sua dissoluzione potassica: questo carattere lo farà sempre facilmente riconoscere. — Gli ossidi manganoso, niccolico, cobaltico e ferroso formano dei

sali doppi coi sali ammoniaci, nei quali l'ammoniaca non cagiona precipitato. L'ossido ferrico, come gli ossidi del terzo gruppo, è precipitato compiutamente dall'ammoniaca anche in presenza dei sali ammoniaci; conseguenza di queste proprietà è che si possono col mezzo dell'ammoniaca separare il manganese, il nickel ed il cobalto dall'ossido ferrico, dall'ossido cromico e dall'allumina, e che quando si voglia separare l'ossido ferroso dai tre metalli accennati, è d'uopo convertirlo prima in ossido ferrico, il che si ottiene nel modo più semplice facendo bollire la dissoluzione con acido nitrico. — L'ossido ferrico si distingue dall'ossido cromico e dall'allumina per la sua insolubilità nella potassa; la reazione dei suoi sali col cianuro ferroso-potassico lo distingue dall'ossido ferroso. — Gli idrati di ossido niccolico e di ossido cobaltico si disciolgono nel carbonato ammonico, non così l'ossido manganoso; il carbonato ammonico è per conseguenza un dissolvente pel cui mezzo si può separare l'ossido manganoso dai due precedenti: quest'ossido si riconosce d'altronde alla proprietà che esso possiede quando è allo stato d'idrato, di assorbire ossigeno dall'aria e diventar bruno, e specialmente alla sua reazione al cannello, in particolare colla soda. — I cianuri niccolico e cobaltico si disciolgono nel cianuro potassico: però il primo è precipitato dalla sua dissoluzione mediante gli acidi liberi, il secondo non lo è quando la dissoluzione contiene un acido libero e si sottopone all'azione del calore; il prodursi un precipitato per l'azione dell'acido idroclorico in una dissoluzione che si supponga contenere i due cianuri, ci dà in qualunque circostanza un segno certo della presenza del nickel. Per argomentare poi della presenza di questo metallo, non è importante il sapere se il precipitato ottenuto sia di cianuro niccolico, o di cianuro cobaltico-niccolico; egli è d'uopo tener per fermo, che se la dissoluzione non contiene che cobalto non si ottiene verun

precipitato, essendo che il cianuro cobaltico-potassico non è decomposto dall'acido idroclorico. Per renderci ragione della composizione dei precipitati che si possono ottenere, e soprattutto delle reazioni che hanno luogo, dobbiamo figurarci tre casi possibili, i quali rappresentano i rapporti diversi di quantità tra il cobalto ed il nickel:

$$1) \text{ Ni : Co} = 3 \text{ eq. : } 2 \text{ eq.}$$

$$2) \text{ Ni : Co} = 3 \text{ eq. : } 2 \text{ eq.} + x$$

$$3) \text{ Ni : Co} = 3 \text{ eq.} + x : 2 \text{ eq.}$$

Nel primo caso otteniamo nella dissoluzione un equivalente di cianuro cobaltico-potassico ($\text{Cy}^6\text{Co}^2 + 3\text{K}$) e tre equivalenti di cianuro di nickel e di potassio ($\text{Cy}^3\text{Ni}^3 + \text{Cy}^3\text{K}^3$), e quando a questa dissoluzione aggiungiamo dell'acido idroclorico in eccesso, ne avviene che decomponendosi il cianuro di nickel e di potassio, il potassio del cianuro cobaltico-potassico si sostituisce al nickel del cianuro niccolico, e si forma un precipitato di colore verde sporco di cianuro niccolico-cobaltico ($\text{Cy}^6\text{Co}^2 + 3\text{Ni}$), che contiene tutto il nickel e tutto il cobalto; nello stesso tempo si forma cloruro potassico ed acido idrocianico. — Nel secondo caso si produce parimente un precipitato di cianuro niccolico-cobaltico, il quale contiene bensì tutto il nickel, ma non contiene tutto il cobalto, atteso che l'eccesso del cianuro cobaltico-potassico non è decomposto. — Finalmente nel terzo caso risulta un precipitato di cianuro niccolico-cobaltico, che contiene tutto il cobalto ed una parte del nickel misto con cianuro niccolico insolubile che rappresenta l'eccedente quantità del nickel; il cianuro niccolico-cobaltico prende origine come si è detto del precipitato contemplato nel primo caso; il cianuro niccolico risulta dalla decomposizione del cianuro di nickel e di potassio. Ne consegue, che la presenza del nickel è una condizione indispensabile perchè il cianuro potassico produca un precipitato, il quale

quando si mostra è un segno infallibile della presenza del metallo. — La presenza del cobalto si riconosce con certezza e facilmente in qualunque circostanza alla sua reazione caratteristica al cannello. I caratteri indicati basterebbero già di per sè a far conoscere la presenza dei due metalli: tuttavia poichè l'occasione ci si presenta diremo due parole della separazione compiuta di questi, l'uno dall'altro. Nel primo e nel secondo caso dopo aver aggiunto acido idroclorico al liquido contenente i due ossidi è d'uopo riscaldarlo unitamente al precipitato di cianuro cobaltico-niccolico finchè l'acido idrocianico libero sia intieramente scacciato (il cianuro cobaltico-niccolico nel primo caso, ed il cianuro cobaltico-potassico nel secondo non son decomposti per questa operazione). Dopo del che si decompone il cianuro cobaltico-niccolico mediante la potassa, e convertesi in cianuro cobaltico-potassico, che rimane in dissoluzione, mentre il nickel si precipita allo stato di ossido idratato. — Nel terzo caso è d'uopo aggiungere una più grande quantità di acido idroclorico e far bollire il miscuglio finchè il cianuro niccolico contenuto nel precipitato (che in tale stato non sarebbe decomposto che incompiutamente) sia cangiato in cloruro niccolico, e che l'acido idrocianico messo così in libertà sia compiutamente scacciato, per poter poi mediante la bollizione con potassa caustica convertire tutto il nickel allo stato di ossido idratato insolubile, e tutto il cobalto a quello di cianuro cobaltico-potassico solubile. È d'uopo infine avvertire che gli ossidi del quarto gruppo come quelli del terzo non sono precipitati dagli alcali sempre che la dissoluzione contiene una sostanza organica non volatile, come sono lo zucchero, l'acido tartarico, ecc.

§ 92.

5° GRUPPO.

Ossido argentario. Ossido mercurioso. Ossido mercurico. Ossido piombico. Ossido bismutico. Ossido ramico. Ossido cadmico.

Caratteri di questo gruppo. I solfuri corrispondenti agli ossidi accennati sono insolubili tanto negli acidi allungati che negli alcali; quindi è che le dissoluzioni di questi ossidi, siano esse acide, alcaline o neutre, sono in ogni circostanza compiutamente precipitate dal solfido idrico.

Per maggior chiarezza dividiamo gli ossidi di questo gruppo in due sezioni:

1° Ossidi i quali vengono precipitati dall'acido idroclorico, cioè l'ossido argentario, l'ossido mercurioso, e l'ossido piombico.

2° Ossidi che non sono precipitati dall'acido idroclorico, cioè l'ossido mercurico, l'ossido ramico, l'ossido bismutico e l'ossido cadmico.

Quanto al piombo esso si riferisce in certo modo alle due sezioni, perciocchè sebbene la poca solubilità del suo cloruro possa farlo confondere coll'ossido mercurioso e coll'ossido argentario, essa però non è tale che se ne possa trarre partito per separare l'ossido piombico dagli ossidi della seconda sezione.

§ 93.

I. SEZIONE. OSSIDI CHE SONO PRECIPITATI DALL'ACIDO IDROCLORICO.

*Reazioni particolari.*a. Ossido argentario (AgO).

1° L'ossido argentario è una polvere grigia bruna, facilmente solubile nell'acido nitrico: esso non forma idrato.

2° I sali argentei non sono volatili; essi sono incolori, e per lo più soffrono decomposizione sotto l'influenza della luce: quando sono neutri essi non arrossano la tintura di tornasole, e si decompongono per la calcinazione.

3° Il *solfido idrico* ed il *solfuro ammonico* precipitano l'argento allo stato di solfuro nero, insolubile negli acidi, negli alcali, nei solfuri alcalini e nel cianuro potassico. Questo solfuro (Ag_2S) facilmente si decompone mediante la bollizione nell'acido nitrico, e vi si discioglie con separazione di zolfo.

4° La *potassa* e l'*ammoniaca* precipitano l'ossido argenteo sotto la forma di una polvere di colore bruno chiaro, che non si discioglie nella potassa, ma si discioglie con grande facilità nell'ammoniaca. La presenza dei sali ammoniacali si oppone in tutto od in parte alla sua precipitazione.

5° L'*acido idroclorico* ed i *cloruri solubili* producono nelle dissoluzioni argentiche un precipitato bianco caseoso di cloruro argenteo (AgCl): quando la quantità dell'argento è piccolissima, il liquido prende un colore bianco leggermente ceruleo e si intorbidisce (diventa opalino). Il cloruro affatto bianco esposto all'influenza della luce si colora primieramente in violaceo, finalmente in nero; non si discioglie nell'acido nitrico, ma assai facilmente nell'ammoniaca formando un doppio cloruro argenteo-ammonico; questa combinazione si decompone sotto l'influenza degli acidi che ne precipitano nuovamente l'argento allo stato di cloruro; questo sale fonde sotto l'azione del calore senza scomporsi, e prende l'aspetto corneo.

6° Le combinazioni argentiche mescolate con *soda*, e scaldate sul carbone alla *fiamma interna del cannello* forniscono globicini di argento metallico, bianco, lucente, senza che il carbone si copra di veruna incrostazione.

b. Ossido mercurioso.

1° L'ossido mercurioso non forma idrato: esso è polverulento, di color nero: il calore lo decompone e lo converte in vapori: l'acido nitrico lo discioglie facilmente.

2° I sali mercuriosi si volatilizzano a calor rosso, talvolta senza decomporsi, tal altra decomponendosi in modo che il mercurio si volatilizza allo stato metallico. Per lo più essi sono incolori: quelli che sono solubili e neutri colorano in rosso la carta di tornasole; misti a molt'acqua si decompongono, e si risolvono in un sale basico insolubile, ed in un sale acido solubile.

3° Il *solfido idrico* ed il *solfuro ammonico* producono nei sali mercuriosi un precipitato nero di solfuro mercurioso (Hg^2S) insolubile negli acidi allungati, nei solfuri dei metalli alcalini, e nel cianuro potassico. Questo precipitato si discioglie in parte nella potassa, decomponendosi però, deponeo cioè del mercurio metallico, e convertendosi in solfuro mercurico.

L'acido nitrico concentrato non decompone il solfuro mercurioso, ma l'acqua regia lo decompone facilmente.

4° La *potassa* e l'*ammoniaca* producono nei sali mercuriosi precipitati neri insolubili in eccedenza di reagente: il precipitato cagionato dalla potassa è di ossido mercurioso, quello che è prodotto dall'ammoniaca è un sale basico mercurioso-ammonico ($\text{NH}^3, \text{NO}^5 + 3\text{Hg}^2\text{O}$).

5° L'*acido idroclorico* ed i *cloruri solubili* precipitano le dissoluzioni mercuriose producendo cloruro mercurioso (Hg^2Cl) sotto forma di una polvere bianchissima e sottile; questa è insolubile a freddo negli acidi nitrico ed idroclorico; quando però si fa bollire lungo tempo nei suddetti acidi essa si discioglie benchè lentamente e con difficoltà; coll'acido idroclorico ottiensì cloruro mercurico e mercurio metallico:

coll'acido nitrico si ha cloruro mercurico e nitrato mercurico. L'acqua regia, e l'acqua di cloro disciolgono prontamente il cloruro mercurioso, cangiandolo in cloruro mercurico. L'ammoniaca e la potassa decompongono il cloruro mercurioso e ne precipitano l'ossido mercurioso nero.

6° Quando si porta su d'una *lamina di rame* ben forbita una goccia di una dissoluzione mercuriosa neutra o debolmente acida, e dopo avervela lasciata qualche tempo si netta la lamina e si strofina il punto dove fu la goccia con lana o carta od altro corpo simile, scorgesi prodotta sul rame una macchia che ha la lucidità metallica, ed il color bianco dell'argento: coll'azione del calore si può scacciare il mercurio, e far così scomparire la macchia.

7° Il *cloruro stannoso* produce nelle dissoluzioni dei sali mercuriosi un precipitato grigio di mercurio metallico che, sia per l'azione del calore, sia per l'agitazione, sia infine (il che riesce più facilmente) per la bollizione con acido idroclorico, si riunisce in globuli.

8° Quando si mescola una combinazione mercuriosa con *carbonato sodico* deacquificato, e fatto il miscuglio intimo si introduce in un tubo di vetro chiuso da una parte, e si copre con lo stesso carbonato, e si scalda al cannello, ha sempre luogo una decomposizione in guisa che il mercurio reso libero si volatilizza, e si depone sotto forma di uno strato grigio nella parte soprastante al miscuglio riscaldato. Fregando questo strato con un bastoncino di vetro osservansi le goccioline di mercurio riunite in globuli.

c. Ossido piombico (PbO).

1° L'ossido piombico è una polvere gialla o rossa giallognola, che al calore rosso si fonde dando una massa vetrosa.

2° I sali piombici non sono volatili, e non hanno colo-

re (27); i solubili, quantunque neutri, colorano in rosso il tornasole, e si decompongono per la calcinazione.

3° Il *solfido idrico* ed il *solfuro ammonico* producono nei sali piombici precipitati neri di solfuro piombico (PbS) insolubile negli acidi allungati, negli alcali, nei solfuri alcalini e nel cianuro potassico. Questo solfuro vien decomposto dall'acido nitrico bollente; da principio tutto il piombo si converte in nitrato piombico, la più gran parte dello zolfo viene isolata, mentre il rimanente si converte in acido solforico: quest'ultimo a sua volta decompone nuovamente una parte del nitrato prodotto, di modo che dopo la dissoluzione trovasi come residuo, insieme alla porzione di zolfo che venne isolata, una polvere bianca di solfato piombico. Quando una dissoluzione piombica contiene un'eccedenza di un acido minerale concentrato, il solfido idrico non vi cagiona verun precipitato se non quando vi si aggiunse quantità sufficiente d'acqua.

4° La *potassa* e l'*ammoniaca* producono nelle dissoluzioni piombiche precipitati di sali basici, insolubili nell'ammoniaca, e poco solubili nella potassa. Nelle dissoluzioni di acetato piombico l'ammoniaca non produce verun precipitato, perciocchè essa determina la formazione di un sale tribasico solubile.

5° Il *carbonato potassico* produce nelle dissoluzioni piombiche un precipitato di carbonato piombico (PbO , CO^2) bianco, insolubile in un'eccedenza di reagente e nel cianuro potassico.

6° L'*acido idroclorico* ed i *cloruri solubili* producono nelle dissoluzioni concentrate dei sali piombici un precipitato di cloruro piombico (PbCl) bianco, denso, solubile in molt'acqua, particolarmente quando si opera col soccorso del calore:

(27) Questa proposizione non si tenga come assoluta. Il cromato piombico è giallo: il ioduro piombico è giallo dorato.

T.

questo precipitato non viene alterato dall'ammoniaca, e si discioglie più difficilmente nell'acido nitrico e nell'idroclorico che nell'acqua pura.

7° L'acido solforico ed i solfati producono nei sali piombici un precipitato di solfato piombico (PbO, SO^3) quasi insolubile nell'acqua e negli acidi allungati. Se la dissoluzione del sale piombico è poco concentrata, e soprattutto se essa contiene un acido libero, il precipitato non si manifesta che lentamente, e sovente dopo un lungo intervallo di tempo. In ogni caso ad agevolare la precipitazione è conveniente l'aggiungere alla dissoluzione una piccola eccedenza di acido solforico allungato, il che rende la reazione più sensibile, atteso che il solfato piombico è assai meno solubile nell'acido solforico debole che nell'acqua pura. Il solfato piombico è alquanto solubile nell'acido nitrico, si discioglie difficilmente nell'acido idroclorico concentrato e bollente, e facilmente nella potassa. I sali ammoniacali e principalmente il solfato ammonico ne impediscono la precipitazione in tutto od in parte.

8° Il cromato potassico produce nei sali piombici un precipitato giallo di cromato piombico (PbO, CrO^3) solubile nella potassa, e che si discioglie difficilmente nell'acido nitrico.

9° Le combinazioni piombiche miste con soda, ed esposte sul carbone alla *fiamma riducente* del cannello danno globicini metallici molli e malleabili, mentre il carbone si copre tutto intorno di una crosta gialla di ossido piombico.

Riepilogo ed osservazioni. I metalli appartenenti alla prima sezione del quinto gruppo presentano i loro caratteri nel modo più distinto quando si trovano allo stato di cloruri; il modo di comportarsi di questi coll'ammoniaca serve a riconoscerli non solo ma anche a separarli. Infatti il cloruro argenteo si discioglie come fu detto nell'ammoniaca, mentre i cloruri mer-

curioso e piombico non vi si disciolgono. Aggiungendo acido nitrico alla dissoluzione di cloruro ammonico-argentino, si precipita nuovamente il cloruro argentario: questa reazione non lascia campo a veruna ambiguità, sicchè per essa puossi con certezza riconoscere l'argento senza aver ricorso a verun altro mezzo analitico. — Dei due altri cloruri il mercurioso si cangia in ossido nero mediante l'ammoniaca, il cloruro piombico non si altera: l'ossido mercurioso così prodotto può separarsi dal cloruro piombico, sia mediante la bollizione nell'acqua che discioglie il secondo; sia mediante l'acido nitrico che discioglie il primo. — Queste reazioni distinguono abbastanza l'ossido mercurioso; quanto al piombo se ne cerca la presenza col mezzo dell'acido solforico, e del cromato potassico.

§ 94.

II. SEZIONE. OSSIDI CHE NON SONO PRECIPITATI DALL'ACIDO IDROCLORICO.

*Reazioni particolari.*a. Ossido mercurico (HgO).

1° L'ossido mercurico si presenta ordinariamente come una massa cristallina di colore rosso vivace, qualche volta di colore ranciato, che colla triturazione si cangia in una polvere gialla rossa pallida. Per l'azione del calore esso prende una tinta più oscura, ed a calore rosso nascente si decompone in ossigeno e mercurio: l'idrato di quest'ossido è giallo; l'uno e l'altro sono facilmente disciolti dagli acidi nitrico ed idroclorico.

2° Tra i sali mercurici gli uni si volatilizzano senza decomporsi, gli altri si decompongono. Per lo più essi sono incolori; quelli che sono solubili, quantunque neutri, arrossano la carta di tornasole. Il nitrato ed il solfato mercurico quando

vengono trattati con molt'acqua si convertono in un sale acido solubile ed in un sale basico insolubile.

3° Quando alle dissoluzioni mercuriche si aggiunge una piccola quantità di *solfido idrico* o di *solfuro ammonico*, e si agita il miscuglio, si ottiene un precipitato compiutamente bianco; una quantità maggiore di reagente colora il precipitato in ranciato o rosso bruno; finalmente un eccesso di reagente vi produce un precipitato di colore nero schietto di solfuro mercurico (HgS). Questo vario colorarsi del precipitato a seconda delle proporzioni del solfido idrico, distingue il mercurio da qualunque altro corpo. La ragione di tal reazione sta in ciò, che da principio formasi una doppia combinazione del sale mercurico col solfuro mercurico (se si opera col cloruro questa ha la seguente composizione $\text{HgCl} + 2\text{HgS}$), la quale è bianca; ma coll'aggiungervisi proporzioni crescenti di solfuro mercurico nero passa per le diverse gradazioni di colori. Il solfuro mercurico non si discioglie nè nel solfuro ammonico, nè nel cianuro potassico, e gli acidi idroclorico e nitrico non lo disciolgono nè anche colla bollizione: una dissoluzione di potassa caustica lo discioglie compiutamente, e l'acqua regia lo decompone e lo discioglie facilmente.

4° La *potassa* aggiunta in piccola proporzione alle dissoluzioni mercuriche neutre o debolmente acide, vi produce un precipitato rosso bruno; se se ne aggiunge in eccedenza, il precipitato diventa giallo. Il primo precipitato è un sale basico, il secodo è di idrato di ossido mercurico (HgO , 3HO). Questi precipitati non si ridisciolgono malgrado una eccedenza di reagente. Se le dissoluzioni mercuriche sono assai acide, la reazione non si manifesta, o si effettua assai incompiutamente. Se le dissoluzioni contengono sali ammoniacali vi si mostra un precipitato, che non è nè rosso bruno, nè giallo, ma bianco, il quale è un composto del sale mercurico e di idrargiramide: così, per esempio, in una dissoluzione di clo-

ruro mercurico, si produce un precipitato di cloro-idrargirato di idrargiramide ($\text{HgCl} + \text{HgNH}^2$) (28).

5° L'ammoniaca produce nelle dissoluzioni mercuriche lo stesso precipitato cui produce la potassa in presenza dei sali ammoniaci.

6° Il cloruro stannoso, aggiunto in piccola quantità alle dissoluzioni dei sali mercurici, riduce l'ossido mercurico in ossido mercurioso, quindi cagiona un precipitato di cloruro mercurioso (Hg^2Cl). Se il cloruro stannoso si aggiunge in quantità eccedente, esso toglie l'ossigeno e l'acido od il corpo alogeno al mercurio, il quale trovasi così ridotto allo stato metallico; perciò il precipitato che dapprima è bianco diventa poco a poco grigio, e bollito con acido idroclorico si converte in mercurio metallico. Questa reazione è affatto somigliante a quella che si produce tra il cloruro mercurioso ed il cloruro stannoso.

7° Col rame metallico e colla soda, sotto l'influenza del calore, i sali mercurici si comportano come i sali mercuriosi.

b. Ossido ramico (CuO).

1° L'ossido ramico è una polvere nera non volatile: il suo idrato è di colore azzurro chiaro; ambedue si disciolgono facilmente negli acidi idroclorico, nitrico e solforico.

(28) Col nome di *amidi* si indicano tutti i composti i quali sarebbero combinazioni di ammoniaca se contenessero un equivalente d'acqua oltre i loro elementi; così l'ossamide, corpo che si ottiene decomponendo l'ossalato ammonico col mezzo del calore, è l'ossalato stesso meno un equivalente di acqua $\text{C}^2\text{O}^3 + \text{NH}^3 - \text{HO} = \text{C}^2\text{O}^2, \text{NH}^2$.

Se al composto HgNH^2 , si aggiunge HO , si avrà una combinazione di ossido mercurico e di ammoniaca HgO, NH^3 . In generale gli amidi si riconoscono a ciò che, trattati con acqua ed un acido od una base potente, si scompongono in ammoniaca ed in un acido. Così l'ossamide, trattata con un acido ed acqua, si converte in un sale ammoniacale ed in acido ossalico.

T.

2° I sali ramici neutri sono per lo più solubili nell'acqua, ed in tal caso arrossano la carta di tornasole quantunque neutri. I sali ramici si decompongono al calor rosso nascente; se ne eccettui il solfato ramico, il quale può sopportare una temperatura alquanto elevata senza soffrire decomposizione. Quando essi sono anidri sono bianchi, se idratati essi hanno un colore azzurro o verde, e questo colore si conserva nelle loro dissoluzioni benchè molto allungate.

3° Il *solfido idrico* ed il *solfuro ammonico* producono nelle dissoluzioni ramiche, alcaline, neutre, od acide un precipitato bruno nero di solfuro ramico (CuS), che non si discioglie nè negli acidi allungati, nè negli alcali caustici. Le dissoluzioni bollenti di solfuro potassico e di solfuro sodico non ridisciolgono il precipitato; esso però non è affatto insolubile nel solfuro ammonico, quindi questo reagente non può servire per separare il solfuro ramico dagli altri solfuri; l'acido nitrico concentrato e bollente lo decompone e lo discioglie. Il cianuro potassico lo discioglie compiutamente; quando una dissoluzione ramica contiene un eccesso di un acido minerale concentrato, il solfuro ramico non si manifesta per l'aggiunta del solfido idrico che dopo avervi aggiunta una assai grande quantità d'acqua.

4° La *potassa* determina nelle dissoluzioni ramiche un precipitato voluminoso azzurro pallido di idrato di ossido ramico ($\text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$): questo precipitato quando trovasi in reazione con un eccesso di potassa e la dissoluzione è assai concentrata perde la sua acqua d'idratazione anche a freddo e diventa nero e denso, i quali due fenomeni si producono costantemente in ogni circostanza quando dopo la precipitazione si porta il liquido alla bollizione. L'idrato di ossido ramico passa così allo stato di semplice ossido.

5° Il *carbonato potassico* cagiona nelle dissoluzioni ramiche un precipitato che è di carbonato ramico idratato

(CuO , $\text{CO}^2 + \text{CuO}$, HO) verde azzurro, che colla bollizione diventa bruno nero, che si discioglie nell'ammoniaca prendendo un colore azzurro di oltremare, solubile parimente nel cianuro potassico col quale dà una dissoluzione bruna.

6° L'ammoniaca, aggiunta in piccola quantità alle dissoluzioni ramiche, vi precipita un sale basico verde azzurro, che si ridiscioglie in maggior quantità di ammoniaca, e dà una dissoluzione affatto limpida e di colore elegante azzurro d'oltremare in grazia del sale basico ramico-ammonico formatosi: così se si opera col solfato ramico, il doppio sale che ne risulta è il solfato basico ramico-ammonico (CuO , SO^3 , 2NH^3). Il colore azzurro della dissoluzione non cessa di essere visibile che quando essa viene allungata con una grandissima quantità d'acqua. In questa dissoluzione operata dall'ammoniaca la potassa produce un precipitato, che, se si opera alla temperatura ordinaria, non si forma che lentamente ed è di colore azzurro, e si compone di idrato di ossido ramico; se poi si porta il miscuglio alla bollizione, si precipita tosto in totalità, prende un color nero, ed è di ossido ramico anidro. Il carbonato ammonico si comporta coi sali ramici come l'ammoniaca pura.

7° Il cianuro ferroso-potassico produce nelle dissoluzioni ramiche, anche assai allungate, un precipitato rosso bruno di cianuro ferroso-ramico ($\text{Cfy} + 2\text{Cu}$), che è insolubile negli acidi allungati, ma vien decomposto dalla potassa.

8° Nelle dissoluzioni ramiche il ferro metallico si copre di una patina di rame metallico di colore rosso, il qual fenomeno producesi quasi istantaneamente nelle dissoluzioni concentrate, e solo dopo qualche tempo nelle dissoluzioni allungate. La reazione è di grande sensibilità, e si manifesta più prontamente quando la dissoluzione contiene un acido libero (p. e., acido idroclorico).

9° Le combinazioni ramiche quando mescolate con soda

(carbonato sodico) si spongono sul carbone alla *fiamma interna* del cannello, danno rame metallico senza che il carbone si copra di incrostazione veruna: il rame ridotto si riconosce nel modo più acconcio, distaccando la massa in un colle particelle di carbone che vi aderiscono, triturlandola in un piccolo mortaio con acqua, e separando la polvere di carbone mediante la decantazione: le particelle metalliche restano nel mortaio, e si riconoscono facilmente al loro colore.

c. Ossido bismutico (BiO).

1° L'ossido bismutico è una polvere gialla, che per l'azione del calore si tinge in giallo scuro e si fonde al calor rosso. Il suo idrato è bianco. Tanto l'ossido quanto l'idrato si disciolgono facilmente nell'acido idroclorico, nel nitrico e nel solforico.

2° I sali bismutici non sono volatili (ad eccezione di un piccol numero, come p. e. il cloruro bismutico): per lo più si decompongono sotto l'influenza del calore rosso; essi sono incolori, alcuni solubili nell'acqua, altri insolubili; i solubili, quantunque neutri, arrossano la tintura di tornasole; l'addizione di molt'acqua li converte in un sale acido solubile, ed in un sale basico insolubile.

3° Il *solfido idrico* ed il *solfuro ammonico* producono nelle dissoluzioni bismutiche neutre ed acide un precipitato nero di solfuro bismutico (BiS) insolubile negli acidi allungati, negli alcali, nei solfuri alcalini, e nel cianuro potassico, ma che si decompone e si discioglie nell'acido nitrico bollente. Le dissoluzioni bismutiche che contengono un eccesso di acido idroclorico o di acido nitrico concentrato, non sono precipitate dal solfido idrico che dopo avervi aggiunta molt'acqua.

4° La *potassa* e l'*ammoniacca* precipitano l'ossido bismutico allo stato di idrato (BiO, HO) di color bianco, insolubile in un'eccedenza di reagente.

5° Il *carbonato potassico* precipita l'ossido bismutico allo

stato di carbonato basico, bianco, voluminoso, insolubile in un'eccedenza di reagente, come pure nel cianuro potassico.

6° Il *cromato potassico* precipita l'ossido bismutico allo stato di *cromato bismutico* (BiO, CrO^3) di color giallo. Questo precipitato si distingue dal cromato piombico perchè è solubile nell'acido nitrico allungato, ed è insolubile nella potassa.

7° La reazione che caratterizza in modo particolare l'ossido bismutico è il decomporsi dei suoi sali neutri quando si allungano con acqua, ed il loro convertirsi in un sale acido solubile, ed in un sale basico insolubile. Quando si allunga una dissoluzione bismutica con molt'acqua, se la dissoluzione stessa non contiene una proporzione troppo ragguardevole di acido libero, vi si produce immediatamente un precipitato bianchissimo; questa reazione si manifesta soprattutto col cloruro bismutico, perciocchè il cloruro bismutico basico ($\text{BiCl} + 2\text{BiO} + \text{HO}$) è quasi assolutamente insolubile nell'acqua. Quando si opera col nitrato bismutico, accade spesso che la presenza di troppo grande quantità di acido nitrico libero si opponga alla precipitazione; in tal caso questa puossi immediatamente produrre saturando l'eccesso d'acido coll'aggiungervi un poco di acetato piombico tribasico: certamente, prima di ricorrere a questo spediente, è d'uopo aver certezza che la dissoluzione non contiene acido solforico od altro acido che precipiti il piombo. I sali bismutici basici che in tal modo si ottengono, si distinguono dai sali antimonici, che si producono nelle stesse circostanze, per la loro insolubilità nell'acido tartarico.

8° Le combinazioni bismutiche mescolate con soda ed esposte sul carbone alla *fiamma riducente* del cannello somministrano globicini metallici fragili, che si rompono sotto il martello: nello stesso tempo il carbone si copre di una incrostazione poco considerevole gialla di ossido bismutico.

d. Ossido cadmico (CdO).

1° L'ossido cadmico è una polvere gialla bruna non volatile; il suo idrato è bianco: quello e questo si disciolgono facilmente negli acidi idroclorico, nitrico e solforico.

2° I sali cadmici sono incolori o bianchi, per lo più solubili nell'acqua: quelli che il sono arrossano la tintura di tornasole quantunque siano neutri, e si decompongono per l'azione di un forte calore.

3° Il *solfido idrico* ed il *solfuro ammonico* producono nelle dissoluzioni cadmiche, siano esse alcaline, neutre od acide, un precipitato di colore giallo vivace, insolubile negli acidi allungati, negli alcali, nei solfuri alcalini, e nel cianuro potassico. Il precipitato è di solfuro cadmico (CdS): questo si decompone e si discioglie nell'acido nitrico bollente concentrato. I due reagenti accennati non producono il precipitato di solfuro nelle dissoluzioni fortemente acide che dopo l'addizione di molt'acqua.

4° La *potassa* produce nelle dissoluzioni cadmiche un precipitato bianco di idrato di ossido cadmico ($\text{CdO}, \text{H}_2\text{O}$) insolubile in un eccesso di reagente.

5° L'*ammoniaca* produce parimente un precipitato di idrato d'ossido cadmico, ma un'eccedenza di reagente lo ridiscioglie compiutamente: la dissoluzione ammoniacale è incolore.

6° Il *carbonato potassico* ed il *carbonato ammonico* producono nelle dissoluzioni cadmiche un precipitato bianco di carbonato cadmico, insolubile in eccedenza di reagente (CdO, CO_2): la presenza di un sale ammonico non si oppone alla precipitazione: il precipitato si ridiscioglie prontamente nel cianuro potassico.

7° Le combinazioni cadmiche miste con soda ed esposte sul carbone alla fiamma riducente del cannello, danno sul carbone una incrostazione abbondante di ossido cadmico, di

colore rosso giallo; la qual cosa dipende da che il metallo ridotto convertesi in vapori, i quali passando attraverso la fiamma esterna nuovamente si ossidano.

Riepilogo ed osservazioni. Gli ossidi metallici che si riferiscono alla seconda sezione del quinto gruppo possono, come abbiamo già detto superiormente, venir separati compiutamente mediante l'acido idroclorico dall'ossido argentario e dall'ossido mercurioso, e solo incompiutamente dall'ossido piombico. — L'ossido mercurico si distingue facilmente dai suoi congeneri per l'insolubilità del solfuro che gli corrisponde nell'acido nitrico bollente: questa reazione fornisce il mezzo il più comodo per la sua separazione: le reazioni col cloruro stannoso, e col rame metallico come pure il suo modo di comportarsi sotto l'azione del calore, servono a svelarne la presenza, quando però siasi allontanato l'ossido mercurioso, se per avventura esistesse. Quanto agli altri ossidi congeneri si distinguono quelli di rame e di cadmio, per ciò che i precipitati che l'ammoniaca cagiona nelle loro dissoluzioni si ridisciolgono in un'eccedenza di ammoniaca, mentre i precipitati che questo reagente produce nelle dissoluzioni piombiche e bismutiche sono insolubili in un'eccedenza di precipitante. Può l'ossido bismutico distinguersi dall'ossido piombico mediante l'acido solforico; però la sua presenza si riconoscerà con maggior certezza al modo di decomorsi dei suoi sali per l'azione dell'acqua. Gli altri caratteri, pei quali si riconosce il piombo, furono di già più sopra enumerati. L'ossido ramico e l'ossido cadmico si separano l'uno dall'altro mediante il carbonato ammonico: il primo di questi due si caratterizza in modo particolare per mezzo delle reazioni col cianuro ferroso-potassico e col ferro, e pel modo di comportarsi al cannello. L'ossido cadmico si riconosce sempre al color giallo del suo solfuro insolubile nel solfuro ammonico, ed alla incrostazione parti-

colare che esso produce sul carbone alla fiamma di riduzione. Quanto alla separazione degli ossidi del quinto gruppo gli uni dagli altri col mezzo del cianuro potassico, vedasi la seconda sezione della seconda parte, *aggiunte ed osservazioni* al § 120.

§ 95.

6° GRUPPO.

Ossido aurico. Ossido platinico. Ossido antimonico. Ossido stannico. Ossido stannoso. Acido arsenioso. Acido arsenico (*).

Caratteri di questo gruppo. I solfuri metallici corrispondenti agli ossidi qui menzionati sono insolubili negli acidi allungati, si combinano coi solfuri alcalini formando dei solfosali, nei quali essi fanno la funzione di acidi. Quindi tutti questi ossidi sono precipitati mediante il solfido idrico dalle loro dissoluzioni acide, ma non lo sono dalle dissoluzioni alcaline. I solfuri precipitati si disciolgono nel solfuro ammonico, nel solfuro potassico, ecc. e vengono nuovamente precipitati quando alla dissoluzione nei solfuri alcalini si aggiunge un acido.

Dividiamo gli ossidi di questo gruppo in due sezioni:

1° Ossidi ai quali corrispondono solfuri insolubili nell'acido idroclorico e nell'acido nitrico, cioè ossido aurico ed ossido platinico.

2° Ossidi ai quali corrispondono solfuri solubili nell'acido idroclorico e nell'acido nitrico, cioè gli ossidi di antimonio, di stagno e di arsenico.

(*) Si parlerà una seconda volta dei due acidi dell'arsenico. Qui gli abbiamo posti nel novero degli ossidi metallici perchè il modo di comportarsi dei solfuri di arsenico fa sì che facilmente essi si confondano con alcuni ossidi del sesto gruppo, ed inoltre perchè nel corso di un'analisi i solfuri di arsenico si incontrano facilmente in un precipitato insieme coi solfuri di antimonio, di stagno, ecc.

§ 96.

I. SEZIONE DEL 6° GRUPPO.

*Reazioni particolari.*a. Ossido aurico (AuO^3).

1° L'ossido aurico è una polvere nera bruna; il suo idrato è di colore bruno di castagna: ambidue si riducono per l'azione della luce e del calore; essi non si disciolgono negli ossiacidi allungati: gli acidi nitrico e solforico concentrati disciolgono l'ossido aurico, che allungando con acqua la dissoluzione, nuovamente precipita; l'acido idroclorico lo discioglie.

2° Gli ossisali d'oro non sono quasi conosciuti. I sali aloidi sono gialli, e le loro dissoluzioni conservano questo colore abbenchè allungate con molt'acqua. Tutti si decompongono facilmente sotto la calcinazione; quelli che sono solubili arrossano la carta di tornasole benchè siano neutri.

3° Il solfido idrico precipita dalle dissoluzioni neutre od acide tutto l'oro allo stato di solfuro (AuS^3) nero, insolubile nella potassa e negli acidi, ma solubile nei solfuri alealini solforati, e nell'acqua regia.

4° Il solfuro ammonico produce lo stesso precipitato che vien prodotto dal solfido idrico; se il reagente contiene un'eccedenza di zolfo (polisolfuro ammonico), e se è impiegato in gran copia il precipitato vi si ridiscioglie.

5° La potassa aggiunta alle dissoluzioni auriche concentrate vi produce un precipitato giallo rossiccio d'ossido aurico, che colla bollizione prende un color più scuro, che non si ridiscioglie in un'eccedenza di potassa, e che contiene sempre un poco dell'ossisale aurico, o del cloruro aurico, ed anche potassa. Non si produce precipitato nelle dissoluzioni acide.

6° L'ammoniaca produce essa pure un precipitato, solo nelle dissoluzioni auriche concentrate; questo precipitato è composto di ossido aurico ed ammoniaca (oro fulminante); se

la dissoluzione contiene un acido libero, od un sale ammonico, il precipitato non si produce che mediante la bollizione (29).

7° Il *cloruro stannoso* contenente *cloruro stannico* produce nelle dissoluzioni auriche anche assai allungate un precipitato purpureo, alcuna volta violaceo, o tendente al rosso bruno, ovvero di quel colore che comunemente dicesi *porpora d'oro*; questo precipitato è una combinazione di ossido stannico e d'oro metallico; ed è insolubile nell'acido idroclorico (30).

8° I *sali ferrosi* riducono l'ossido aurico dalle sue dissoluzioni, e precipitano l'oro metallico sotto la forma di una polvere finissima bruna, che sotto la pressione prende la lucidità metallica; il liquido neutro in cui trovasi sospeso si mostra a luce refratta di un colore azzurro nerognolo.

b. Ossido platinico (PtO^2).

4° L'ossido platinico è una polvere nera bruna: il suo idrato è rosso bruno: ambedue si riducono sotto l'azione del calore, e si disciolgono facilmente nell'acido idroclorico, e difficilmente negli ossiacidi.

2° Gli ossisali platinici si decompongono colla calcinazione; essi posseggono un colore rosso bruno che si conserva nelle loro dissoluzioni quantunque allungatissime. La loro dissoluzione arrossa la tintura di tornasole malgrado ch'essi siano allo stato di neutralità.

(29) Secondo le osservazioni del signor Figuier, l'oro fulminante può avere diverse composizioni secondo il sale o l'ossido d'oro che si fa reagire coll'ammoniaca; ad ogni grado di ossidazione corrisponde un oro fulminante. Quello che si tiene col mezzo del cloruro aurico e dell'ammoniaca ha per formola $\text{AuO}^3, 2(\text{AzH}^3) + \text{HO}$; esso è un sottoaurato ammonico idratato. (*Journ. de Pharm. 1844. Juin*). T.

(30) Il sig. Figuier ha sottomesse all'analisi molte sorta di oro porpora di Cassius, ed avendole private compiutamente d'ossido stannico libero, ne trovò la composizione costante e tale da potersi esprimere dalla formola $3(\text{SnO}^2)\text{AuO} + 4\text{HO}$. (*Journ. de Pharm 1844. Juin*). T.

3° Il *solfido idrico* produce un precipitato di *solfuro platinico* (PtS^2) nelle dissoluzioni dei sali platinici neutre od acide: questo precipitato rappresenta in tal caso tutto il platino contenuto nella dissoluzione; la cosa non è così quando si opera colle dissoluzioni alcaline, nelle quali lo stesso reagente o non produce verun precipitato o lo produce assai incompiuto. La precipitazione mediante il *solfido idrico* si fa istantaneamente sotto l'influenza del calore. La potassa ed i solfuri alcalini, soprattutto se allo stato di polisolfuri ed impiegati in eccesso, ridisciolgono il precipitato. Il *solfuro platinico* è insolubile nell'acido idroclorico e nell'acido nitrico, e si decompone e si discioglie nell'acqua regia.

4° Il *solfuro ammonico* produce lo stesso precipitato che il *solfido idrico*; un grande eccesso di reagente lo ridiscioglie; l'addizione di un acido ne lo precipita senza alterazione.

5° La *potassa* e l'*ammoniaca* producono nelle dissoluzioni platiniche non troppo allungate un precipitato cristallino, giallo, insolubile negli acidi, solubile in un eccesso di reagente sotto l'influenza del calore; il precipitato è un sale doppio, cioè *cloruro platinico-potassico*, o *cloruro platinico-ammonico*. La presenza dell'acido idroclorico libero favorisce in alto grado la precipitazione, perciocchè esso converte l'alcali libero in cloruro.

6° Il *cloruro stannoso* non produce verun precipitato nelle dissoluzioni platiniche, ma le colora in rosso bruno scuro a cagione della riduzione dell'ossido platinico in ossido platinoso, o del cloruro platinico in cloruro platinoso.

Riepilogo ed osservazioni. Le reazioni dell'oro e del platino guidano almeno in parte a riconoscere questi due metalli quando si trovano in presenza d'altri, come a distinguerli l'uno dall'altro quando essi si trovano ad un tempo in una dissoluzione. Per reagenti particolari dell'oro servono il clo-

ruro stannoso e l'ossido ferroso; pel platinico servono la potassa e l'ammoniaca quando la dissoluzione contiene acido idroclorico libero, o nel caso contrario il cloruro potassico ed il cloruro ammonico.

§ 97.

II. SEZIONE DEL 6° GRUPPO.

*Reazioni particolari.**α. Ossido antimonico (SbO^3).*

1° L'ossido antimonico, a seconda del modo in cui fu preparato, si presenta o sotto forma di cristalli aghiformi bianchi brillanti, ovvero come una polvere di colore bianco sporco; fonde a moderato calore, ed a più alta temperatura si volatilizza senza decomporsi; sciogliesi facilmente nell'acido idroclorico e nel tartarico, e non si discioglie nell'acido nitrico. Scaldato con cianuro potassico, esso si riduce con facilità.

2° I sali a base di ossido antimonico si decompongono in parte sotto l'influenza del calore rosso; i sali aloidei per lo contrario si volatilizzano facilmente senza alterazione. I sali antimonici solubili arrossano il tornasole quantunque neutri; coll'addizione di molt'acqua essi si decompongono in un sale acido solubile ed in un sale basico insolubile; così la dissoluzione del cloruro antimonico nell'acido idroclorico, allungata con acqua, dà un precipitato di cloruro antimonico basico ($\text{SbCl}^3 + 3\text{SbO}^3$), *polvere d'Algaroth*, bianco, voluminoso, pesante, che dopo qualche tempo diventa cristallino. L'acido tartarico discioglie questo precipitato con facilità, e ne impedisce perciò la formazione quando si unisce alla dissoluzione di cloruro antimonico prima di allungarla con acqua. Per questa reazione si distingue facilmente questo sale basico di antimonio, da quello che in simili circostanze vien fornito dalle dissoluzioni bismutiche.

3° Il *solfido idrico* precipita incompiutamente l'antimonio

dalle sue dissoluzioni neutre, non lo precipita affatto o non lo precipita che in piccola parte dalle dissoluzioni alcaline: nelle dissoluzioni acide, esso produce un precipitato di colore rosso ranciato di solfuro antimonico (SbS^3), che rappresenta tutto l'antimonio. Questo precipitato si discioglie facilmente nella potassa, e nei solfuri alcalini, principalmente quando questi sono allo stato di polisolfuro. Esso quasi non si discioglie nell'ammoniaca, e parimente è quasi insolubile nel bicarbonato ammonico, purchè non sia mescolato con zolfo, o con solfido antimonioso od antimonico. — Il solfuro antimonico è insolubile negli acidi allungati; l'acido idroclorico concentrato e bollente lo discioglie con isvolgimento di solfido idrico. Scaldato fortemente in contatto dell'aria esso si converte in un miscuglio di acido antimonioso e di solfuro antimonico. Facendolo deflagrare con nitrato potassico si ottiene un miscuglio di solfato e di antimoniato potassico. — Quando si fa bollire la dissoluzione potassica di solfuro antimonico con ossido ramico, si ottiene un solfuro di rame, e nel liquido rimane l'antimonio disciolto nella potassa. — Se si fonde il solfuro antimonico con cianuro potassico ottiensì antimonio metallico, e solfocianuro potassico; se questa operazione si eseguisce in un tubo chiuso da una parte e di piccol diametro, ovvero in una corrente di gaz acido carbonico, non si osserva traccia di antimonio sublimato (vedi § 97. d. 10°); se poi si mescola il solfuro antimonico con soda, ovvero con soda e cianuro potassico, operando in una corrente di gaz idrogeno (vedi § 97. d. 3°), ottiensì uno specchio di antimonio, aderente alle pareti del tubo presso il luogo dove trovavasi il miscuglio.

4° Il *solfuro ammonico* produce nelle dissoluzioni antimonioiche un precipitato rosso ranciato di solfuro antimonico; un'eccedenza di reagente quando trovasi allo stato di polisolfuro ridiscioglie il precipitato assai prontamente: gli

acidi aggiunti a questa dissoluzione ne precipitano prontamente il solfuro, il cui colore può apparire allora più chiaro, perchè v'è frammisto lo zolfo precipitato contemporaneamente.

5° La *potassa*, l'*ammoniaca*, il *carbonato potassico*, il *carbonato ammonico* aggiunti alla dissoluzione di cloruro antimonico, o di un semplice ossisale antimonico, ne precipitano l'ossido antimonico, sotto forma di un precipitato voluminoso, bianco, che si ridiscioglie facilmente in un eccesso di potassa, che non si discioglie nell'ammoniaca; e non si discioglie nel carbonato potassico e nel carbonato ammonico che sotto l'influenza del calore: l'ossido antimonico non è precipitato dai reagenti menzionati dalla dissoluzione di tartaro emetico o dei sali analogi, o non lo è immediatamente.

6° Lo *zinco metallico* precipita l'antimonio allo stato metallico, e sotto forma di polvere nera ogni qual volta la dissoluzione non contenga acido nitrico libero; nel qual caso insieme coll'antimonio metallico si precipita pur anche dell'ossido antimonico.

7° Quando in una dissoluzione antimonica si pongono in reazione *zinco metallico* ed *acido solforico*, lo zinco non si ossida solo a dispendio dell'ossigene dell'acqua, ma di quello pur anche dell'ossido dell'antimonio; questo perciò si separa in parte allo stato metallico, mentre l'altra parte trovandosi a contatto dell'idrogene nascente, vi si combina e forma dell'idrogene antimoniato, antimoniuro triidrico (SbH^3). Faciasi questa operazione in un matraccio, al cui collo si adatti un turacciolo attraversato da un tubo piegato a ginocchio, la cui estremità libera termini in una punta stretta, e tosto che tutta l'aria è scacciata dall'apparato, si accenda alla punta del tubo il gaz che se ne sprigiona, la fiamma che otterrassi dal gaz antimoniuro triidrico scorgerassi colorata dall'antimonio in verde azzurro, e ne emanerà un fumo bianco di ossido antimonico, che si deporrà sui corpi freddi circostanti e li coprirà d'una

incrostazione insolubile nell'acqua. Se sulla fiamma stessa presso l'orifizio del tubo tiensi un corpo freddo, come per esempio una capsula di porcellana, l'antimonio metallico vi si deporrà formandovi una macchia sottile di un colore nero scuro, e priva di lucidità metallica (*). Se il tubo per cui cammina il gaz si scalda a roventezza, la fiamma si scolora, e nelle parti interne del tubo confinanti col tratto che venne scaldato si depone uno specchio metallico di antimonio, brillante a modo dell'argento. Se a tal punto fassi passare con lentezza nello stesso tubo una corrente di gaz solfido idrico e si scalda contemporaneamente l'antimonio che erasi deposto colla fiamma di una semplice lampada a spirito di vino, e procedendo dalla parte del tubo che è verso la punta a quella che più si approssima al matraccio, il che vale in senso contrario a quello del gaz che si estrica dall'apparecchio, lo specchio metallico si cangia in solfuro antimonico colorato più o meno in rosso giallo, e che apparisce quasi nero là dove esso trovasi in strato più denso. Questa conversione essendo terminata, se nello stesso tubo si fa passare una lenta corrente di gaz acido idroclorico secco, il solfuro antimonico sparisce immediatamente là dove esso trovasi in piccola quantità, e dopo qualche secondo in quei punti dove esso trovasi più accumulato: la ragione di questo fenomeno sta nella facilità colla quale il solfuro antimonico si decompone in contatto dell'acido idroclorico, e nella massima volatilità di cui è dotato il cloruro antimonico, specialmente in una corrente di acido idroclorico gazo: conducendo il gaz entro un poco d'acqua, si avrà una dissoluzione in cui sarà facile col mezzo del solfido idrico rico-

(*) Nelle sperienze delicate, ad impedire che goccioline di liquido vengano meccanicamente trasportate nel tubo da cui si estrica il gaz, giova far passare questo dapprima in un tubo più ampio, in cui sia posto un po' di cotone. Vedasi la figura rappresentata al § 97. d. 8°, di cui parleremo a proposito dell'arsenico.

noscere la presenza dell'antimonio. Con questa successione di reazioni giungesi a distinguere con certezza l'antimonio dagli altri metalli.

8° Se si espone un miscuglio di *soda* e di *cianuro potassico* con una combinazione di antimonio alla *fiamma interna* del cannello sul carbone, ottengonsi globicini fragili di antimonio metallico, e tosto si manifesta la volatilizzazione dell'antimonio che ridotto si ossida nuovamente; il qual fenomeno dura anche dopo che siasi allontanato il carbone dalla fiamma, e si manifesta soprattutto quando col cannello si diriga una corrente d'aria sul metallo incandescente. L'ossido formato si depone parzialmente sul carbone sotto forma di un'incrostazione bianca, ed in parte circonda il metallo stesso e cristallizza in piccoli aghi.

b. Ossido stannoso (SnO).

1° L'ossido stannoso è una polvere nera, o grigia nera; il suo idrato è bianco; fuso con cianuro potassico si converte in stagno metallico; si discioglie facilmente nell'acido idroclorico; l'acido nitrico lo converte in ossido stannico insolubile in un eccesso dell'acido stesso.

2° I sali stannosi sono incolori, e si decompongono al calor rosso: quando sono solubili essi arrossano la tintura di tornasole quantunque neutri: quando si trattano con acqua ottiensì una dissoluzione torbida, perchè essi si decompongono in un sale acido solubile ed in un sale basico insolubile: l'addizione d'acido idroclorico in quantità sufficiente rende la trasparenza alla dissoluzione.

3° Il *solfido idrico* produce nelle dissoluzioni stannose neutre od acide un precipitato di solfuro stannoso (SnS), il quale o non formasi od è assai incompiuto quando le dissoluzioni stannose sono alcaline. Il precipitato di solfuro stannoso è solubile nella potassa, nei solfuri alcalini, specialmente

nei polisolfuri, e nell'acido idroclorico concentrato e bollente: l'acido nitrico lo cangia in ossido stannico insolubile.

4° Il solfuro ammonico produce lo stesso precipitato di solfuro stannoso, il quale si ridiscioglie, ma con difficoltà, in un'eccedenza di reagente. Se però il solfuro ammonico è già per lunga conservazione ingiallito, o se prima di servirsene vi si aggiunge un po' di zolfo, la dissoluzione si opera con facilità. Quando alla dissoluzione così ottenuta si aggiunge un acido, ottiensi un precipitato di solfuro stannico (SnS^2) mescolato con zolfo.

5° La *potassa*, l'*ammoniaca*, il *carbonato potassico* ed il *carbonato ammonico*, aggiunti alle dissoluzioni stannose, ne precipitano l'ossido stannoso allo stato di idrato (SnO, HO) bianco, voluminoso, che si discioglie facilmente in un eccesso di potassa, ma è insolubile negli altri reagenti menzionati. Se si scalda la dissoluzione potassica concentrata, l'ossido stannoso si cangia in ossido stannico che rimane disciolto, ed in stagno metallico che si separa sotto forma di fiocchi bruni.

6° Il *cloruro aurico* mescolato ad una dissoluzione stannosa, sia essa di cloruro stannoso, sia di un ossisale stannoso, a cui siasi aggiunto alcun poco di acido nitrico senza scaldare il miscuglio, vi determina un precipitato, ovvero una semplice colorazione, a cagione dell'oro purpureo che esso vi produce (porpora di Cassius) (vedi § 96. a. 7°).

7° Se alle dissoluzioni degli ossisali stannosi, o del cloruro stannoso si aggiunge una dissoluzione di *cloruro mercurico* in eccesso, vi si produce un precipitato bianco di cloruro mercurioso, perciocchè il sale stannoso prende al cloruro mercurico la metà del suo cloro.

8° I composti di ossido stannoso misti con *soda* ed un poco di *borace*, o meglio con un miscuglio di parti eguali di *soda* e *cianuro potassico*, e sottoposti all'azione della *fiamma riducente* del cannello sul carbone, forniscono grani metallici malleabili, senza che il carbone si copra di veruna

incrostazione; il miglior mezzo per riconoscere questi grani metallici consiste nel distaccare la materia stata cimentata insieme con le particelle di carbone che vi restano aderenti, portare il tutto in un piccolo mortaio, e tritularvelo con acqua; i globicini di stagno metallico si separano per decantazione.

c. Ossido stannico (SnO^2).

1° L'ossido stannico si manifesta sotto due modificazioni le quali si comportano in modo differente coi reagenti. Quando esso è precipitato dai suoi sali per mezzo di un alcali, esso si discioglie con facilità tanto nella potassa quanto negli acidi; che se esso si ottenne mediante l'ossidazione dello stagno operata dall'acido nitrico, o se ottenuto col mezzo della precipitazione si sottopose poi alla calcinazione, allora esso è affatto insolubile nei reagenti menzionati. La modificazione insolubile passa alla solubile mediante la fusione con la soda.

2° I sali a base di ossido stannico si decompongono colla calcinazione, e sono incolori; quelli che sono solubili arrossano il tornasole quantunque neutri.

3° Il *solfido idrico* produce nelle dissoluzioni acide o neutre dei sali stannici un precipitato di solfuro stannico (SnS^2), che si manifesta più facilmente sotto l'influenza del calore; ciò non avviene nelle dissoluzioni alcaline, le quali non danno precipitato. Il solfuro stannico si discioglie difficilmente negli alcali, e nei carbonati e bicarbonati alcalini; si discioglie facilmente nei solfuri alcalini, e nell'acido idroclorico concentrato e bollente; l'acido nitrico lo cangia in ossido stannico insolubile. Quando si fa defflagrare il solfuro stannico con salnitro, ottiensi solfato potassico ed una combinazione di ossido stannico e potassa (stannato, potassico). Quando fassi bollire la dissoluzione di solfuro stannico nella potassa con ossido ramico, formasi solfuro ramico, ed ossido stannico, il quale rimane disciolto nel liquido alcalino.

4° Il *solfuro ammonico* produce nelle dissoluzioni stanniche lo stesso precipitato di solfuro stannico, che si discioglie facilmente in un eccesso di reagente, e nuovamente si precipita per l'addizione di un acido.

5° La *potassa*, l'*ammoniaca*, il *carbonato potassico* ed il *carbonato ammonico* precipitano dalle dissoluzioni stanniche l'ossido allo stato di idrato (SnO_2, HO), il quale si ridiscioglie facilmente nella potassa, meno facilmente nell'ammoniaca, e con grande difficoltà nei carbonati alcalini.

6° Lo *zinco metallico* introdotto in una dissoluzione di cloruro stannico, e di un ossisale stannico, la quale non contenga acido nitrico libero, ne precipita lo stagno metallico sotto forma di laminette grigie, o coll'aspetto spugnoso: se il liquido contiene acido nitrico, ottiensi ossido stannico idratato bianco, ovvero un miscuglio di stagno metallico e di idrato di ossido stannico.

7° Al cannello le combinazioni stanniche si comportano in egual modo che le combinazioni stannose.

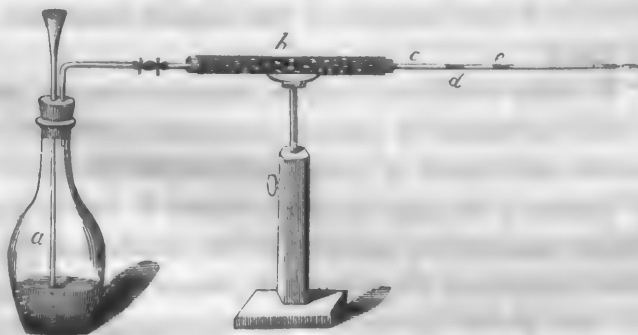
d. Acido arsenioso (AsO_3).

1° L'acido arsenioso si presenta per lo più o come una massa trasparente vetrosa, o come una massa bianca come la porcellana; triturato si converte in una polvere densa bianca. Il calore lo converte in vapori bianchi senza odore: esso si discioglie difficilmente nell'acqua fredda, facilmente nella calda: l'acido idroclorico e la potassa lo disciolgono in grande proporzione.

2° Gli arseniti sotto l'influenza del calor rosso si convertono in arseniati, i quali sono più stabili al fuoco che gli arseniti, ed in arsenico che si disperde in vapori. Tra gli arseniti non v'ha che quelli che hanno per base un alcali i quali siano solubili; gli insolubili si disciolgono od almeno si decompongono nell'acido idroclorico.

3° Il *solfido idrico* precipita le dissoluzioni d'acido arsenioso e dei suoi sali neutri, lentamente però e non compiutamente: la reazione succede istantanea e compiuta quando la dissoluzione contenga un acido libero, e somministra un precipitato di color giallo vivace. Se la dissoluzione è alcalina, nessun precipitato vi ha luogo. Il precipitato di solfuro arsenioso così ottenuto (AsS^3) si discioglie facilmente e compiutamente negli alcali puri, nei loro carbonati e bicarbonati, e nei solfuri alcalini, e quasi non si discioglie nell'acido idroclorico. L'acido nitrico bollente lo decompone e lo discioglie facilmente. Col deflagrare misto con soda e nitro esso somministra arseniato e solfato potassico. — La dissoluzione potassica di solfuro arsenioso bollita con ossido ramico fornisce solfuro ramico ed arseniato potassico. La stessa dissoluzione potassica bollendo con carbonato bismutico, ovvero con nitrato bismutico basico, somministra solfuro bismutico ed acido arsenioso. Quando si fa un miscuglio di solfuro arsenioso con 3 o 4 parti di soda, e fattane una pasta col mezzo di un poco d'acqua, se ne ricoprono frantumi di vetro, e questi dopo l'essiccazione compiuta pongonsi in un tubo in cui si fa passare una corrente di gaz idrogeno secco, mentre lo si scalda a roventezza, se la temperatura è forte abbastanza, tutto l'arsenico trovasi ridotto e volatilizzato: una porzione di esso deponesi sulla parte interna del tubo formandovi uno specchio metallico, il resto è meccanicamente preso e trasportato dal gaz, il quale perciò, se si accende, brucia con una fiamma azzurrognola, la quale sulla superficie dei corpi freddi su cui essa si dirige, come per esempio una capsula di porcellana, lascia una macchia: è opinione erronea che qui si formi una combinazione di arsenico coll'idrogeno, quantunque sottoponendo il tubo al calore rosso, dietro il punto riscaldato si ottenga ancora uno specchio metallico: questo fenomeno dipende unicamente da ciò che le particelle d'arsenico sospese nel gaz

trovandosi a contatto delle pareti del tubo sotto l'influenza del calore si convertono in vapori, e si fissano nuovamente sul tubo. E che tale sia la cosa, è assai facile a concepirlo da ciò che se il gaz tenente così sospeso l'arsenico si fa passare nell'acqua e poi in un tubo in cui si contenga del cotone inumidito con acqua, all'estremità dell'apparato si svolge puro gaz idrogeno, mentre tutto l'arsenico rimane nell'acqua e sul cotone sotto forma di una polvere nera. — Quando si fonde un miscuglio di 2 equivalenti di solfuro arsenioso e 4 equivalenti di soda, ne risulta un miscuglio di solfo-arsenito sodico, e di arsenito sodico; se questi prodotti si scaldano in una corrente di gaz idrogeno, dapprincipio non si riduce allo stato metallico che l'arsenico dell'acido arsenioso: più tardi e sotto l'influenza di un calore più forte, trovasi ridotto anche l'arsenico che si trovava allo stato di solfuro arsenioso. — Questo modo di riduzione dell'arsenico fornisce, è vero, risultati assai precisi; esso però non serve a distinguere con sicurezza l'arsenico dall'antimonio, od a separare questi due metalli l'uno dall'altro (vedi § 97. a. 3°); per tal fine conviene dare all'apparato la disposizione seguente:

Fig. 4.

Nel matraccio *a* svolgesi il gaz idrogeno; *b* è un tubo contenente cloruro calcico; *c* il tubo che contiene in *d* i frantumi di vetro col miscuglio arsenicale: quando l'apparato è com-

piutamente pieno di gaz idrogene scaldasi il tubo *c* in *d*, ma assai dolcemente, dapprima per allontanare tosto l'umidità che il miscuglio potrebbe ancora per avventura contenere, poi e rapidamente si scalda lo stesso alla fiamma del cannello, per impedire che il solfuro arsenioso non si sublimi senza subire decomposizione. Allora si forma in *e* lo specchio metallico. Daremo al n° 10 di questo articolo un nuovo metodo di decomporre il solfuro arsenioso, il quale oltre ad essere più sensibile, ha ancora il vantaggio di non lasciar luogo a dubitare se lo specchio metallico sia di arsenico o di antimonio.

4° Il *solfuro ammonico* determina nelle dissoluzioni di acido arsenioso la formazione di solfuro arsenioso; se però la dissoluzione è neutra od alcalina, il solfuro formato non si separa, ma resta in dissoluzione allo stato di solfo-arsenito ammonico. L'addizione di un acido vi determina immediatamente un precipitato.

5° Il *nitrato argentario* produce nelle dissoluzioni neutre degli arseniti un precipitato giallo di arsenito argentario (2AgO , AsO^3) solubile nell'acido nitrico e solubile altresì nell'ammoniaca. Lo stesso precipitato si ottiene quando si aggiunge una dissoluzione di *nitrato argentario ammoniacale* ad una dissoluzione di acido arsenioso o d'un arsenito contenente un acido libero.

6° Il *solfato ramico* ed il *solfato ammonico-ramico*, nelle circostanze accennate al numero precedente, producono un precipitato giallo verde di arsenito ramico (2CuO , AsO^3).

7° Quando si discioglie l'acido arsenioso in un'eccedenza di *potassa caustica*, o si aggiunge ad una dissoluzione di un arsenito alcalino una dissoluzione di *potassa caustica*, e vi si instilla una piccola quantità di una dissoluzione di *solfato ramico* e dopo ciò si porta il miscuglio alla bollizione, ottiensi un precipitato rosso di ossido ramoso: la dissoluzione contiene allora dell'arsenato potassico. Questa reazione è sensibilis-

sima ogni qual volta non siasi adoprata una quantità troppo grande di sale ramico. Se il precipitato rosso è poco visibile a luce rifratta a cagione della sua tenuità, lo si potrà tuttavia scorgere ed assai chiaramente quando il liquido si introduca in un tubo lungo, e si diriga lo sguardo nel senso della sua lunghezza. Quantunque questa reazione sia di grandissima importanza nei casi particolari nei quali si ricerca l'acido arsenioso, e quando vuolsi distinguere l'acido arsenioso dall'acido arsenico, essa tuttavia non può servire come di indizio assoluto della presenza dell'acido arsenioso, perciocchè lo zucchero d'uva (*glucose*) ed altre sostanze organiche reagiscono sui sali ramici nello stesso modo.

8° Quando si portano in contatto una dissoluzione di acido arsenioso, vuoi acida vuoi neutra, o qualunque delle sue combinazioni, con zinco, acqua ed acido solforico, formasi arseniuro triidrico (AsH^3) nello stesso modo che colle combinazioni di antimonio si ottiene l'antimoniuro triidrico (vedasi il § 97. a. 7°). Questo modo di comportarsi dell'arsenico ci fornisce un mezzo di grandissima sensibilità per riconoscerlo, ed inoltre per separarlo dai corpi coi quali si trova combinato.

Fig. 5.



Tanto pel primo quanto pel secondo scopo dovrassi sempre adoprare l'apparato che abbiamo di già menzionato parlando dell'antimonio (pag. 442) e che qui per maggior chiarezza rappresentiamo: *a* è il vaso da cui si sprigiona il gaz, in cui trovansi frantumi di zinco ed acqua; *b* è l'imbuto col cui mezzo prima si versa

acido solforico, poi il liquido in cui vuolsi ricercare l'arsenico; *c* è un tubo riempito di cotone, e meglio ancora di frantumi di cloruro calcico fuso, ed a cui si adatta col mezzo di un turacciolo il tubo piegato a ginocchio tirato in punta al suo estremo libero: quando lo svolgimento del gaz idrogeno dura già da qualche tempo, e si può giudicare che tutta l'aria dell'apparato ne è scacciata, accendesi il gaz in *e* colla precauzione di involuppare il vaso in cui esso si svolge con una tela a più doppi, affine di prevenire qualunque accidente in caso di esplosione. È d'uopo allora riconoscere che nè lo zinco, nè l'acido solforico contengono arsenico; a questo fine: 1° si approssima all'orifizio del tubo una capsula di porcellana in modo che la fiamma vi si dilati; 2° si gira il tubo che la figura rappresenta rivolto all'insù, in modo che la sua branca perpendicolare diventi orizzontale, e si riscalda a rosso circa la sua metà. Quando nè la capsula, nè la superficie interna del tubo diano indizio di deposito metallico, si avrà certezza della purezza dello zinco e dell'acido solforico. Dopo di ciò si versa per l'imbuto *b* il liquido che vuolsi esplorare nel vaso donde si svolge l'idrogeno. Se il detto liquido contiene arsenico si estrica immediatamente con l'idrogeno puro anche l'arseniuro triidrico, il quale colora immediatamente la fiamma in azzurro, a cagione dell'arsenico che vi si rende libero ed incandescente. Nello stesso tempo sollevasi dalla fiamma un fumo bianco di acido arsenioso, che si depone sui corpi freddi circostanti. Se si presenta una capsula di porcellana alla fiamma nel modo che sopra fu detto, il metallo che separato non s'è ancora ossidato, vi si depone come l'antimonio in pari circostanze (V. § 97. a. 7°) sotto forma di macchie nere. Le macchie arsenicali però sono alquanto tendenti al bruno nero ed assai brillanti, mentre le antimoniali sono di superficie opaca, e di un nero più schietto. Scaldando a calor rosso il tubo *d*, attraverso il quale passa il gaz

alla metà circa della sua porzione più lunga, ottiensì nella parte fredda di esso uno specchio dotato di una lucidità pienamente metallica, più scuro però e non bianco come lo specchio metallico fornito dall'antimonio, e che si dimostra più chiaramente come un deposito arsenicale all'odore agliaceo che esso tramanda quando, tagliato il tubo e riscaldato fortemente il punto in cui esso si è deposto, esso riducesi in vapori. Quantunque si abbia fondamento di credere che le macchie ottenute sulla capsula sono realmente di arsenico, egli è tuttavia d'uopo di acquistar convinzione che trattasi realmente di questo metallo e non di antimonio, essendochè l'odore agliaceo che sentesi nell'accennato esperimento non è tale un carattere che escluda ogni incertezza. Per tal fine scegliersi uno dei seguenti mezzi analitici.

a Scaldasi fortemente nella metà circa della sua lunghezza il tubo per cui passa il gaz per ottenere uno specchio metallico così deciso quanto è possibile; quindi vi si fa passare una debole corrente di gaz solfido idrico secco, scaldando contemporaneamente lo specchio metallico con una semplice lampada ad alcool, e procedendo in senso inverso a quello del gaz: così operando, se lo specchio metallico non è che di arsenico, si ottiene solfuro di arsenico giallo: se lo specchio è di antimonio, il solfuro che risulta è di colore ranciato; se finalmente trattasi di un miscuglio dei due metalli si ottengono i due solfuri ad un tempo, in modo però che il solfuro di arsenico siccome più volatile trovasi sempre più oltre verso la punta del tubo, mentre il solfuro di antimonio rimane indietro. Non è lungo tempo, questo modo di convertire i due metalli in solfuri fu proposto siccome il mezzo più sicuro di distinguere i medesimi l'uno dall'altro. Però le differenze accennate di colore e di volatilità che stanno tra i due solfuri non sono abbastanza distinte per toglier di mezzo ogni pericolo di errore, il che fu d'altronde poi provato dall'espe-

rienza. Quando però nel tubo contenente il solfuro d'arsenico, o quello di antimonio od ambidue si faccia passare una corrente di gaz acido idroclorico secco senza chiamare in soccorso il calore, se il solfuro non è che di arsenico, questo rimane inalterato quantunque il passaggio del gaz idroclorico si continui per lungo tempo; se il solfuro è di solo antimonio, l'acido idroclorico lo distrugge in breve tempo siccome abbiamo già avvertito; se infine si ha un miscuglio dei due solfuri, scompare rapidamente il solfuro di antimonio, ed il solfuro di arsenico rimane facile a riconoscersi al suo color giallo. Se ora si lava il tubo con un poco di ammoniaca, il solfuro troverassi compiutamente disciolto, e se vi si trovava misto un poco di zolfo, questo si troverà siccome residuo insolubile. Queste diverse reazioni riunite non lasciano incertezza sulla presenza od assenza dell'arsenico.

b. Si diriga in basso la punta affilata del tubo: si accenda il gaz, e facciasi bruciare in un palloncino di vetro della capacità di circa 12 oncie: tengasi il palloncino immerso nell'acqua fredda e si faccia girare alquanto nel liquido per impedire che esso si riscaldi di troppo; dopo qualche tempo, quando cioè tutto l'ossigene essendo esaurito la fiamma non brucia più che assai debolmente, si sostituisca al pallone impiegato un altro nuovo, e così si faccia su d'un certo numero di palloni successivamente: in questi, dopo l'esperienza, contiensi od acido arsenioso od ossido antimonico, od ambidue: nel primo caso lo strato bianco che ricopre la superficie interna del pallone si discioglie compiutamente nell'acqua e si potrà nella dissoluzione riconoscere l'arsenico col mezzo dei reagenti: nel secondo non si discioglierà; il che avverrà pure nel terzo caso quando cioè v'ha nel medesimo tempo arsenico ed antimonio e quest'ultimo in proporzione conveniente, perciocchè formasi arsenito antimonico che è insolubile nell'acqua. Puossi però trovare in questo residuo l'arsenico trattandolo con una dis-

soluzione debole di potassa, aggiungendo solfido-idrico alla dissoluzione potassica, quindi bicarbonato ammonico in eccesso: per questo mezzo tutto l'antimonio trovasi precipitato allo stato di solfuro, mentre il solfuro di arsenico rimane disciolto nell'eccesso di bicarbonato ammonico, e può essere precipitato aggiungendo acido idroclorico finchè il liquido abbia una reazione acida.

Il metodo di scoprire la presenza dell'arsenico convertendolo in arseniuro triidrico fu proposto per la prima volta da Marsh.

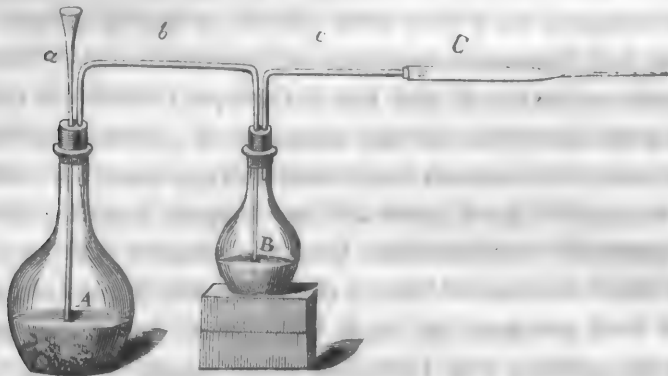
9° Quando si mescola acido arsenioso, od una delle sue combinazioni, con *soda* e *carbone*, ed il miscuglio secco si introduce nel fondo di un tubo chiuso ed affilato ad uno dei suoi estremi, e quivi si scalda a rosso sulla fiamma della lampada a spirito di vino, applicando il calore in modo da scaldare da ultimo la parte estrema e chiusa del tubo, il carbone si ossida a dispendio dell'ossigene dell'acido arsenioso, l'arsenico trovasi posto in libertà, si volatilizza, e viene a depositarsi nella parte fredda del tubo e vi forma uno specchio metallico bruno nero più o meno manifesto, dotato di lucidità metallica, che può col riscaldamento venire spinto in un altro punto del tubo, e riconoscersi siccome fatto da arsenico, quando pel calore si disperda in vapori nell'aria. — Per la riduzione dall'acido arsenioso, quando esso è libero, si adopera in vece del miscuglio di soda e carbone solo una scheggia di carbone; in tal caso si introduce l'acido arsenioso nella punta chiusa del tubo, poi sopra vi si pone la scheggia di carbone; scaldasi questa dapprima, poi l'acido arsenioso, che viene a ridursi a contatto del carbone: questo modo di procedere è più vantaggioso del primo, in quanto che così operando non è tanto facile che la superficie interna del tubo si imbratti di carbone. — In ogni caso, prima di pronunciare che un sale supposto arsenito non contiene acido arsenioso, perchè,

trattato nel modo che fu detto con soda e carbone, non somministra uno specchio metallico, è d'uopo accertarsi che il medesimo sale preparato a disegno, trattato nel modo stesso fornisce arsenico: imperciocchè vi sono arseniti, principalmente tra quelli che hanno per base un ossido di uno tra i metalli detti pesanti, come per esempio l'arsenito ferrico, dai quali non è facile ottenere chiaramente uno specchio di arsenico.

10° Quando si fonde un arsenito, l'acido arsenioso, od un solfuro di arsenico con un miscuglio di parti eguali di soda essiccata e di cianuro potassico, sempre trovasi l'arsenico ridotto, e talvolta anche il metallo della base, secondo la sua natura; l'ossigeno dell'acido, o della base e dell'acido ad un tempo, impiegasi ad ossidare il cianuro potassico e convertirlo in cianato. Nella riduzione del solfuro di arsenico formasi solfocianuro potassico. Si introduce il composto arsenicale in una boccetta soffiata in fondo ad un tubo di vetro, e vi si ricopre con sei volte il suo peso del miscuglio secco di soda e cianuro potassico: è d'uopo por mente a che la boccetta non si trovi riempita che circa alla metà, perchè altrimenti il cianuro potassico che si fonde potrebbe facilmente essere spinto nella parte cilindrica del tubo: la riduzione si fa al calore di una lampada a spirito; nè debbesi cessar troppo presto dal riscaldare il miscuglio, il quale talvolta non fornisce tutto l'arsenico ridotto che dopo un tempo assai lungo. Lo specchio metallico che per tal modo si ottiene è di una purezza singolare: e questo risultato ottiensi da tutte le combinazioni dell'acido arsenioso, sia che le loro basi ridotte si convertano in arseniuri quasi non decomponibili dal calore, sia che esse formiscano arseniuri che scaldati a rosso perdano in tutto od in parte il loro arsenico. Questo metodo di ridurre le combinazioni arsenicali mediante il cianuro potassico, vuolsi tenere in particolar conto per la

sua semplicità, per la sicurezza dei suoi risultati, anche quando la quantità dell'arsenico è minima, e per la nettezza colla quale esso può porsi in pratica: esso è conveniente soprattutto per convertire direttamente allo stato metallico l'arsenico quando trovasi combinato collo zolfo, e per tale oggetto esso supera in esattezza ed in semplicità tutti i metodi che furono finora proposti. La sensibilità di questo metodo di riduzione mediante il cianuro potassico puossi rendere grandissima operando in una corrente di acido carbonico secco. Secondo le ricerche che abbiamo instituite insieme al Dott. Babo, la miglior disposizione da darsi all'apparecchio è la seguente indicata alle *figure 6. e 7.*:

Fig. 6.



A è un ampio matraccio in cui si svolge acido carbonico; esso è riempito a mezzo d'acqua con frantumi di pietra da calce o marmo (la creta non dà una corrente costante di acido carbonico); nel turacciolo che sta adattato al collo del matraccio A, sta fisso un tubo terminato alla sua parte superiore da un imbuto *a*, e che alla sua parte inferiore giunge fino al fondo del vaso; per lo stesso turacciolo passa un altro tubo *b* che conduce il gaz nel piccol vaso *B*, che contiene acido solforico destinato all'essiccazione del gaz. Il tubo *c* conduce l'acido carbonico nel tubo *C* in cui si fa la ridu-

zione, che nella *figura 7.* è rappresentato ad $\frac{1}{3}$ della sua lunghezza.

Fig. 7.



Quando l'apparato è disposto, si tritura in un piccol mortaio secco il solfuro d'arsenico, o l'arsenito con 10 parti di un miscuglio compiutamente secco, fatto con 3 parti di soda ed una parte di cianuro potassico; il miscuglio fatto si pone su di una listerella di carta alquanto rigida e curvata a modo di canaletto, la quale così caricata si introduce nel tubo in cui deve operarsi la riduzione, e vi si spinge fino in *e*: rivolgendosi allora il tubo intorno al suo asse, il miscuglio cade nello spazio compreso tra *d* ed *e* senza che se ne spanda altrove. Il tubo così disposto si congiunge coll'apparato in cui svolgesi l'acido carbonico, al qual fine si versa per l'imbuto un poco di acido idroclorico nel vaso contenente il carbonato calcico in modo da ottenere una lenta corrente di gaz, mentre si scalda il miscuglio a dolce calore con una lampada a spirito, affine di essiccarlo compiutamente. Quando scomparve ogni traccia di vapore acquoso nel tubo, e che la corrente di gaz è diventata lenta per modo che tra le bolle gazoze che attraversano l'acido solforico v'ha l'intervallo di un minuto secondo, si scalda a rosso il punto *g* col mezzo d'una lampada a spirito: poi con un'altra lampada a spirito più grossa si scalda fortemente il miscuglio progredendo di *d* in *e* finchè tutto l'arsenico sia scacciato. Il metallo ridotto viene a deporsi in *h*, mentre una piccolissima porzione di esso disperdesi nell'aria per l'apertura *i*, e si riconosce facilmente al suo odore agliaceo. Scaldando nuovamente in *g* puossi far progredire l'arsenico che per avventura si è deposto nella porzione ampia del tubo, e spingerlo in *h*; poi colla lampada stessa fonde la punta del tubo e spingesi nello stesso punto *h* quella porzione di ar-

senico che si era deposto nella parte affilata del tubo, sicchè l'arsenico raccolto in totalità in *h*, vi forma uno specchio brillante e d'un aspetto metallico. Con questo mezzo egli è facile ottenere uno specchio ben distinto operando su d'una quantità di solfuro di arsenico che non oltrepassi 1/300 di grano. I solfuri di antimonio od altre combinazioni di antimonio trattate a questo modo non danno veruno specchio metallico.

11° Quando all'acido arsenioso allo stato solido od anche disciolto si aggiunge acido acetico ed un poco di potassa, si evapora il miscuglio, e si scalda fortemente il residuo in un tubo di vetro, formasi alcarsina (ossido cacodilico $C^4H^6As + O$), che è facile a riconoscersi al suo odore quanto spiacevole altrettanto caratteristico. Questo odore cangiasi poi in un altro non meno caratteristico, di cloruro cacodilico, quando il residuo dell'operazione precedente si scalda con qualche goccia di dissoluzione di cloruro stannoso. Queste reazioni forniscono un mezzo per riconoscere la natura arsenicale di una macchia metallica ottenuta col mezzo dell'apparecchio di Marsh; per ciò si fa bollire il tubo su cui si è deposta la macchia metallica con acqua aerata, finchè la macchia stessa sia scomparsa; aggiungesi alla dissoluzione un poco d'acido acetico ed un eccesso di potassa, si evapora la dissoluzione a secco, poi si scalda a rosso il residuo in un tubetto, e si procede in seguito siccome abbiamo già detto: questo metodo fu proposto ora non è gran tempo da Bunsen. È però vero di dire che la dissoluzione delle macchie arsenicali nell'acqua aerata si fa assai lentamente.

12° Se si espone l'acido arsenioso od una delle sue combinazioni alla *fiamma interna* del cannello sul carbone, e soprattutto se vi si aggiunge un po' di *soda*, se ne svolge tosto un odore assai caratteristico di aglio, che ha origine dalla riduzione e successiva ossidazione dell'arsenico, e ne svela anche

quantità tenuissime; questo carattere però, siccome quelli tutti che consistono in un odore particolare, può facilmente indurre in errore. L'odore agliaceo non appartiene nè al vapore dell'acido arsenioso, nè a quello dell'arsenico, ma verosimilmente ad un grado d'ossidazione inferiore all'acido arsenioso, e si produce sempre quando si scalda l'arsenico in contatto dell'aria.

e. Acido arsenico (AsO^5).

1° L'acido arsenico è una massa limpida ed incolora o bianca, che assorbe facilmente l'umidità dell'aria, e disciogliesi lentamente nell'acqua. Al calor rosso nascente fonde senza decomorsi; a più alta temperatura si decompone in ossigene ed acido arsenioso che si volatilizza.

2° Gli arseniati sono per lo più insolubili nell'acqua. I soli solubili sono i così detti arseniati neutri con base alcalina. La maggior parte degli arseniati neutri o basici sopportano un calor rosso forte senza decomorsi: gli arseniati acidi perdono l'eccesso d'acido, che si decompone in ossigene ed acido arsenioso.

3° Il *solfido idrico* non precipita le dissoluzioni alcaline o neutre d'acido arsenico, ma nelle dissoluzioni acide produce un precipitato giallo di solfuro arsenico (AsS^5). Questo precipitato non si manifesta nelle dissoluzioni alquanto allungate che dopo qualche tempo, per esempio 24 ore; la sua formazione viene singolarmente favorita dal calore. Il solfuro arsenico si comporta coi dissolventi e cogli agenti di decomposizione menzionati a proposito dell'acido arsenioso, allo stesso modo che il solfuro arsenioso stesso. Quando alla dissoluzione di acido arsenico libero o combinato si aggiunge acido solforoso (soprattutto sotto l'influenza del calore), ne risulta una decomposizione reciproca, il cui effetto è la produzione di acido arsenioso e di acido solforico: se allora si

aggiunge solfido idrico, e se fa d'uopo un acido libero, tutto l'arsenico trovasi precipitato allo stato di solfuro arsenioso.

4° Il *solfuro ammonico* aggiunto alle dissoluzioni neutre od alcaline contenenti acido arsenico, vi produce solfuro arsenico, che resta in dissoluzione allo stato di solfo-arseniato ammonico; l'addizione di un acido decompone questo sale e ne precipita il solfuro arsenico. La separazione si fa più rapidamente che quando si fa reagire il solfido idrico sulla dissoluzione d'acido arsenico libero, ed è pur anche favorita dall'azione contemporanea del calore.

5° Il *nitrato argentario* ed il *nitrato argentario-ammonico* producono (nelle stesse circostanze che abbiamo accennate a proposito di questi due reagenti parlando dell'acido arsenioso) un precipitato rosso bruno di arseniato argentario (3AgO , AsO^5), solubile nell'acido nitrico debole e nell'ammoniaca.

6° Il *solfato ramico* ed il *solfato ammonico-ramico* posti in reazione coll'acido arsenico, nelle stesse circostanze che dissimulando di questi due reagenti come atti a far riconoscere l'acido arsenioso, producono un precipitato verde azzurro di arseniato ramico (2CuO , AsO^5 , HIO).

7° Le combinazioni dell'acido arsenico reagiscono coll'idrogeno, colla soda mista a carbone, col cianuro potassico, ed alla fiamma del cannello allo stesso modo che le combinazioni dell'acido arsenioso.

Riepilogo ed osservazioni. Il separare gli uni dagli altri e riconoscere con certezza gli ossidi componenti la seconda sezione del sesto gruppo, presenta molte difficoltà, principalmente per lo stagno. Questo metallo si riconosce facilmente quando trovasi allo stato di ossido stannoso, e la sua reazione col cloruro aurico lo svela con certezza anche in presenza di altri ossidi. La separazione dell'ossido stannico dall'ossido antimimonico si opera per la via umida quasi compiutamente

col mezzo di una dissoluzione bollente di bitartrato potassico o di acido tartarico: ciò però non riesce che quando l'ossido stannico si trova nella modificazione che si ottiene quando si tratta lo stagno metallico con acido nitrico. Per ciò se non si avesse lo stagno allo stato di lega metallica, sarebbe d'uopo ridurlo prima col mezzo dello zinco (evitando accuratamente la presenza dell'acido nitrico) per via umida, ovvero per via secca col mezzo del cianuro potassico, e portarlo poi allo stato di ossido mediante l'acido nitrico. Il metodo che consiste nel convertire i due metalli in solfuri, e separarli l'uno dall'altro col mezzo dell'ammoniaca, lascia campo ad errore; perciocchè i gradi elevati di solforazione dell'antimonio sono solubili nell'ammoniaca, ed il solfuro antimonico stesso non vi è assolutamente insolubile, quando vi è mescolato un poco di zolfo libero, il qual accidente non è facile ad evitarsi. La presenza adunque dell'ossido stannico non deve tenersi come cosa sicura che allorquando, sottoponendo la sostanza che si esamina alla fiamma riducente del cannello, si ottiene un globetto metallico che per la sua malleabilità si distingue dall'antimonio. Questa riduzione si ottiene con grande facilità mediante un miscuglio di parti eguali di cianuro potassico e di soda, avendo però gran cura che l'ossido stannico non sia per avventura mescolato con nitro, nel qual caso accadrebbe una detonazione. Quando ottenuto il globetto metallico si voglia aver la certezza che esso è di stagno, si faccia bollire con acido idroclorico alquanto concentrato, e si provi la dissoluzione ottenuta col mezzo del cloruro mercurico dopo averla allungata con acqua (vedi § 97. b. 7°). Al cannello l'antimonio e lo stagno si riconoscono per ciò che il primo ricopre il carbone d'uno strato di ossido facile a riconoscersi quale ossido antimonico, mentre il secondo rimane dopo la volatilizzazione dell'antimonio, e ridotto, si presenta dotato di malleabilità. L'esperienza però mi ha dimostrato che i principianti tro-

vano difficoltà a riconoscere in tal modo questi metalli quando esistono insieme. Oltre le cose dette, l'antimonio si riconosce facilmente al modo con cui il suo cloruro si decompone nell'acqua, ed al colore della sua combinazione collo zolfo; il qual ultimo carattere però diviene assai incerto quando col solfuro di antimonio siavi misto molto solfuro di arsenico. In tal caso si possono scaldare a rosso i due solfuri; il solfuro di arsenico si volatilizza; disciogliendo poi il residuo nell'acido idroclorico, puossi riconoscere nuovamente l'antimonio mediante l'acido idrosolforico.

Il discoprire la presenza dell'arsenico, non può dirsi in generale un problema difficile a risolversi: tuttavia è d'uopo considerare che frequentemente si può cadere in errore quando soprattutto vogliasi pronunciare con certezza in seguito ad una sola delle reazioni dell'arsenico, come sarebbe, per cagion di esempio, l'odore che ne emana quando si volatilizza sui carboni. Debbesi perciò tenere come regola strettissima, per riguardo all'arsenico, che la sua presenza non vuolsi stabilire come cosa certa se non quando concorrono a dimostrarla tutte le reazioni che abbiám già menzionate, e quando si ottenne l'arsenico allo stato metallico. Si separerà facilmente lo stagno dall'arsenico col far deflagrare i loro solfuri con un miscuglio di nitro e soda. La presenza d'altronde dello stagno non porta ostacolo alle reazioni colle quali si scopre l'arsenico. Non puossi dire lo stesso dell'antimonio, in riguardo soprattutto al metodo di Marsh, diventato ora di un uso tanto familiare. Una macchia, od uno specchio metallico ottenuto con questo metodo, non debbe tenersi come una dimostrazione della presenza dell'arsenico, se per mezzo di nuove ricerche non si mette fuor di dubbio che tale è realmente il metallo che lo produsse. Per questo scopo l'esperienza mi dimostrò che il metodo il più sicuro ed il più sensibile è quello che ho descritto al § 97. d. 8° sotto la lettera a.

A separare compiutamente l'arsenico dall'antimonio, e distinguere questi due metalli l'uno dall'altro serve bene il bicarbonato ammonico: il solfuro antimonico vi è perfettamente insolubile, mentre i solfuri d'arsenico vi si disciolgono con facilità. Questo modo di separazione non dà tuttavia risultati sicuri che in alcuni casi, in quelli cioè, nei quali si sa con certezza che col solfuro antimonico non trovasi nè un grado superiore di solforazione di questo metallo, nè zolfo libero; in ogni altra circostanza questo metodo è soggetto ad errore. Esso serve perciò assai bene per esplorare la natura dei prodotti della combustione del gaz ottenuti coll'apparato di Marsh (vedi pag. 134); ma non può essere impiegato per separare i due solfuri ottenuti coi metodi ordinarii. Molto meno esatta è la separazione dell'arsenico dall'antimonio che si fonda sulle reazioni dei solfuri di questi metalli coll'acido idroclorico concentrato, e coll'ammoniaca caustica. Parimente non si riesce a separare i due metalli col disciogliere i due solfuri nella potassa, e far bollire la dissoluzione con ossido rameico; a miglior risultato conduce il metodo che consiste nel far deflagrare il miscuglio dei due solfuri con soda e nitro, trattar la massa con acqua, filtrare il liquido, e decomporre con acido nitrico la piccola quantità di antimonio potassico basico che l'acqua ha disciolto: per tal modo ottiensì quasi esattamente tutto l'antimonio allo stato di combinazione insolubile, e tutto l'arsenico a quello di combinazione solubile.

Nella riduzione degli arseniti e degli arseniati col mezzo della soda contenente carbone, o col misto di cianuro potassico e soda, la presenza dell'antimonio non può indurre in errore.

L'acido arsenioso e l'acido arsenico si distinguono facilmente, quando sono disciolti nell'acqua, col mezzo del nitrato argentario. Quando le altre sostanze contemporaneamente contenute nelle dissoluzioni siano d'ostacolo all'impiego di questo reagente, è d'uopo precipitare ambidue gli acidi col mezzo del

solfido idrico, disciogliere i solfuri nella potassa caustica, far bollire la dissoluzione con carbonato bismutico puro, o con nitrato bismutico basico, filtrare la dissoluzione per separare il solfuro di bismuto prodotto, ed esplorare una parte del liquido filtrato col metodo indicato al § 97. *d.* 7°, ricercando l'acido arsenioso mediante il solfato ramico, saturando un'altra porzione di dissoluzione con acido nitrico, ed esplorandola con nitrato argentario, onde scoprire l'acido arsenico.

B. REAZIONI DEGLI ACIDI.

§ 98.

I reagenti che servono a far conoscere gli acidi dividonsi come quelli che svelano le basi in generali che servono per molti acidi costituenti un gruppo, ed in particolari i quali servono a svelare ciascun acido in particolare. Però i gruppi degli acidi non possono venir così chiaramente distinti come abbiám visto esserlo quelli delle basi.

Le divisioni principali degli acidi sono, quella degli acidi inorganici, e quella degli acidi organici. Egli è assai difficile il determinare con certezza quali siano i caratteri di queste due divisioni. La composizione ternaria non può tenersi come carattere degli acidi organici, senza togliere dal loro novero, a cagion d'esempio, l'acido ossalico; neppure si può stabilire come carattere degli acidi organici che per la loro formazione sia necessario il concorso della forza vitale, perchè ciò non potrebbe più applicarsi a molti acidi, quali l'acido formico, l'acido urico ecc., e perchè un tal carattere non sarebbe punto nè poco scientifico, dacchè il processo vitale nelle piante e negli animali non è che una modificazione delle chimiche reazioni.

Fra i caratteri pertanto che possono distinguere gli acidi organici dagli inorganici, sceglieremo siccome base di questa distinzione il loro modo di comportarsi sotto l'influenza di

una temperatura elevata; riferiremo perciò agli acidi organici quelli i cui sali (principalmente a base alcalina o terrosa) si decompongono sotto l'azione del calore con separazione di carbonio; questo carattere ha il vantaggio di cader facilmente sotto gli occhi, e guida con certezza a riconoscere il gruppo a cui appartiene un acido, e ciò mediante operazioni semplicissime e di corta durata. — I sali degli acidi organici, la cui base è un alcali od una terra alcalina, si convertono in carbonati per l'azione del calore.

I. Acidi inorganici.

1° GRUPPO.

Acidi, le cui combinazioni neutre sono precipitate mediante il cloruro baritico. — Acido arsenioso. Acido arsenico. Acido cromatico. Acido solforico. Acido fosforico. Acido borico. Acido ossalico. Acido idrofluorico. Acido carbonico. Acido silicico.

Per maggior chiarezza dividiamo questo gruppo in quattro sezioni, distinguendo così:

1° Gli acidi, i quali, quando sono in una dissoluzione acida, sono decomposti dal solfido idrico, dei quali perciò abbiamo di già parlato a proposito delle basi, e questi sono gli acidi arsenioso, arsenico e cromatico.

2° Gli acidi, che allo stato di dissoluzione acida non sono decomposti dal solfido idrico, e che colla barita formano composti insolubili nell'acido idroclorico. Fra tutti gli acidi di questo gruppo il solo acido solforico appartiene a questa sezione.

3° Gli acidi, che nelle dissoluzioni acide non sono decomposti dal solfido idrico, e che formano colla barita sali, i quali si disciolgono nell'acido idroclorico senza subire veruna decomposizione, almeno per quanto pare, essendo che quando si evaporano o si scaldano le loro dissoluzioni nell'acido idroclorico, essi non si separano compiutamente, e

questi sono gli acidi fosforico, borico, ossalico ed idrofluorico. Abbiain qui posto l'acido ossalico, quantunque esso possa a buon diritto considerarsi come acido organico: abbiain scelto questo partito perchè i suoi sali si decompongono sotto l'influenza del calore, ma senza carbonizzarsi nel senso stretto della parola, la qual circostanza fa sì che difficilmente in esso si possa ravvisare la natura organica.

4° Gli acidi, che quando si trovano in dissoluzioni acide non sono decomposti dal solfido idrico, e che formano colla baryta dei sali che si disciolgono e si decompongono nell'acido idroclorico (il loro acido viene isolato), e questi sono l'acido carbonico e l'acido silicico.

I. SEZIONE DEL 1° GRUPPO DEGLI ACIDI INORGANICI.

§ 99.

a. Gli acidi arsenioso ed arsenico sono, come già fu detto, decomposti dal solfido idrico in modo che si precipita dalla loro dissoluzione un composto corrispondente di zolfo ed arsenico. Per questa reazione, che li ravvicina piuttosto alle basi che agli acidi, essi furono già studiati precedentemente (V. § 97.).

b. Acido cromatico (CrO^3).

1° L'acido cromatico si presenta coll'aspetto d'una massa cristallina ovvero in cristalli isolati aghiformi, di colore rosso di scarlatto: al calor rosso si decompone in ossido cromatico ed ossigene. Esso assorbe facilmente l'umidità dall'aria e diventa liquido: disciogliesi nell'acqua, e le sue dissoluzioni, anche molto allungate, sono di color rosso bruno scuro (31).

(31) L'acido cromatico si ottiene sotto forma cristallina operando nel modo seguente, secondo Frizsche. — Si fa una dissoluzione satura alla temperatura ordinaria di bicromato potassico, poi se ne prende un volume e vi si aggiunge 1 + 1½ volume di acido solforico concentrato: il miscuglio si scalda da sè violentemente, e lascia ben tosto deporre abbondanti cri-

2° I cromati sono tutti rossi o gialli, e per lo più insolubili nell'acqua. Alcuni si decompongono per l'azione del calore; quelli che hanno per base un alcali sono fissi al fuoco, e solubili nell'acqua. Le dissoluzioni dei cromati alcalini neutri sono gialle, quelle dei cromati acidi sono rosse, ed il loro colore è sensibile anche quando esse sono allungate con molta acqua. Il color giallo di una dissoluzione di un cromato neutro passa al rosso sotto l'influenza di un acido minerale, e ciò perchè formasi un cromato acido.

3° Il *solfido idrico* decompone l'acido cromico, sia libero sia combinato; prodotti della decomposizione sono ossido cromico, acqua ed acido solforico, mentre una parte di zolfo si precipita; questa reazione è favorita dall'influenza del calore.

Se la dissoluzione non contiene un acido libero solo una parte dell'ossido cromico formato resta disciolto in grazia dell'acido solforico contemporaneamente prodotto; in pari tempo si ottiene un precipitato verde grigio, che è un miscuglio di idrato di ossido cromico e di zolfo; se poi v'ha presente un acido libero, il precipitato è assai meno copioso, e non consta che di zolfo puro: nell'uno e nell'altro caso il liquido si colora in verde a cagione del sale cromico formato.

4° L'acido cromico può anche essere ridotto allo stato di ossido per l'influenza di molte altre sostanze e principalmente dell'*acido solforoso*, e dell'*acido idroclorico*, specialmente colla bollizione, e coll'addizione di un poco d'alcool (formasi in tal caso dell'etere idroclorico e dell'aldeida (32). Esso riducesi pur

stalli elegantemente colorati in rosso; questi si separano dall'acido mediante la filtrazione su d'un imbuto, il cui collo siasi turato imperfettamente con amianto calcinato, poi si pongono a seccare in luogo caldo su d'un mattone ben secco e pulito, il quale ne separa quasi tutto l'acido solforico. L'acido cromico vuole essere conservato fuori dell'umidità: le sostanze organiche lo alterano assai prontamente. T.

(32) L'aldeida (alcool deidrogenato) è l'alcool $C^4H^6O^2$ da cui siansi tolti due equivalenti di idrogeno. La sua formola è $C^4H^4O^2$. T.

anche sotto l'influenza dello zinco, come pure col mezzo della reazione con *acido tartarico*, con *acido ossalico*, ecc. Queste reazioni si riconoscono tutte al passaggio del color rosso o giallo della dissoluzione al color verde, che è conseguenza della formazione del sale cromatico.

5° Il *cloruro baritico* produce nelle dissoluzioni dei cromati un precipitato bianco giallognolo, di cromato baritico (BaO , CrO^3) solubile negli acidi idroclorico e nitrico anche allungati.

6° Il *nitrate argenteo* produce coi cromati solubili un precipitato di color rosso porpora oscuro di cromato argenteo (AgO , CrO^3), solubile nell'acido nitrico e nell'ammoniaca.

7° L'*acetato piombico* produce coi cromati solubili un precipitato di cromato piombico (PbO , CrO^3) giallo, solubile nella potassa e poco solubile nell'acido nitrico, il cui colore si cangia in rosso quando si scalda con ammoniaca.

8° Quando si fonde un cromato insolubile con *carbonato sodico* e *nitro*, e dopo la reazione si tratta con acqua la massa residua, ottiensì una dissoluzione colorata in giallo dai cromati alcalini formati, che divien rossa per l'addizione di un acido. La base del cromato rimane isolata o si cangia in carbonato.

Osservazioni. Dopo che nel corso di un'analisi si è fatta ricerca delle basi, l'acido cromatico si trova sempre convertito in ossido cromatico per l'influenza del solfido idrico impiegato. In tal caso il colore della dissoluzione è talmente caratteristico, che, quando si sia osservato, ogni altra indagine diventa superflua. Quando in una dissoluzione si sospetta dell'esistenza dell'acido cromatico, e se con esso esistono ossidi metallici, allora per la riduzione dell'acido cromatico in ossido si preferisce la reazione coll'acido idroclorico e l'alcool, ovvero coll'acido solforoso, a quella che si farebbe col mezzo del solfido idrico.

— Nelle dissoluzioni contenenti acido cromico, le reazioni coi sali argentici e piombici danno risultati dai quali si può argomentare con certezza la presenza dell'acido cromico.

II. SEZIONE DEL 1° GRUPPO DEGLI ACIDI INORGANICI.

§ 100.

Acido solforico (SO_3).

1° L'acido solforico anidro è una massa bianca, cristallizzata in piccoli aghi disposti come le barbe d'una penna, e che spande nell'aria fumi abbondanti. L'idrato di quest'acido è incolore, e di consistenza oleosa. Ambidue questi acidi si uniscono all'acqua con elevazione di temperatura, ed in ogni proporzione.

2° I solfati sono per lo più solubili nell'acqua; quelli che sono insolubili sono generalmente bianchi; i solubili sono per lo più incolori quando sono cristallizzati. I solfati degli alcali e delle terre alcaline non si decompongono sotto l'influenza del calore.

3° Il *cloruro baritico* aggiunto alle dissoluzioni dell'acido solforico o dei solfati, vi produce un precipitato fino, polverulento, pesante, bianco, di solfato baritico (BaO, SO_3), che si manifesta anche nelle dissoluzioni allungatissime e che è insolubile nell'acido idroclorico e nel nitrico (33).

4° L'*acetato piombico* produce un precipitato di solfato piombico (PbO, SO_3) pesante bianco, poco solubile nell'acido nitrico debole, e che si discioglie compiutamente nell'acido idroclorico bollente e concentrato.

5° I solfati insolubili nell'acqua e negli acidi si decompongono mediante la fusione con un *carbonato alcalino*; ne risulta

(33) Il solfato baritico non è insolubile affatto nell'acido solforico concentrato, massimamente sotto l'influenza del calore: la dissoluzione allungata con acqua si intorbida, ed il sale si precipita.

un carbonato della base del solfato, ed un solfato della base alcalina.

6° Quando si fonde un solfato con soda mista a carbone sul filo di platino alla fiamma interna del cannello, l'acido solforico si riduce e si ottiene solfuro sodico, che si riconosce facilmente all'odore di solfido idrico che si produce quando la perla ottenuta si bagna con un acido. Oltre a ciò se si porta la perla così ottenuta su d'un pezzo di carta bagnata con la dissoluzione di un sale piombico, ovvero su d'una lamina d'argento pulita, e se si inumidisce con un acido, scorgesi sulla carta o sulla lamina d'argento una macchia nera di solfuro di piombo o di argento.

Osservazioni. L'acido solforico si distingue assai facilmente da quasi tutti gli altri acidi, per la sua reazione tanto caratteristica quanto sensibile coi sali baritici. Egli è d'uopo però guardarsi dal giudicare come solfato baritico i precipitati di cloruro baritico, e principalmente di nitrato baritico, che si ottengono quando si versano le dissoluzioni acquose di questi sali nei liquidi che contengono una grande quantità di acido nitrico o di acido idroclorico libero: questi precipitati svaniscono rapidamente quando il liquido acido si allunga con molta acqua, il che li distingue di botto dal solfato baritico. La reazione dell'acido solforico colla barita potrebbe farlo confondere con l'acido idrofluosilicico; quantunque non abbiamo ancora fatta parola di quest'acido in particolare, diremo tuttavia a questo proposito, che quando vi sia incertezza sulla natura del precipitato baritico, si potrà facilmente giungere a determinarla, trattando lo stesso precipitato alla fiamma del cannello con soda e carbone (V. § 100. 6°).

III. SEZIONE DEL 1° GRUPPO DEGLI ACIDI INORGANICI.

§ 101.

a. Acido fosforico (PO^5).

In questo paragrafo non consideriamo che l'acido fosforico tribasico (34), perciocchè questo soltanto, sia libero sia combinato, si incontra frequentemente nella farmacia, ecc.

1° L'idrato dell'acido fosforico ordinario ($\text{PO}^5, 3\text{HO}$) si presenta come una massa vetrosa, limpida, che assorbe l'umidità dell'aria e si converte prontamente in un liquido siruposo, privo di sapore corrodente. Coll'azione del calore esso si cangia in acido pirofosforico e metafosforico perdendo uno o due equivalenti d'acqua.

(34) L'acido fosforico anidro PO^5 quale si ottiene dalla combustione del fosforo nel gaz ossigeno secco, è capace di combinarsi con tre porzioni differenti d'acqua, la quale in tale stato fa funzione di base: la composizione di questi acidi è allora $\text{PO}^5, \text{HO}-\text{PO}^5(\text{HO})_2-\text{PO}^5(\text{HO})_3$. Di questi acidi il primo prende origine quando si discioglie l'acido fosforico anidro nell'acqua, o quando si scalda l'acido fosforico ordinario ad un'elevata temperatura. Quest'acido fu chiamato da Graham *acido metafosforico*. Il secondo ed il terzo prendono origine quando si conserva l'acido metafosforico disciolto nell'acqua: in tal caso l'acido fosforico che è già combinato ad un equivalente d'acqua, prende successivamente ancora uno, poi due equivalenti d'acqua, finchè ha la composizione dell'acido fosforico ordinario $\text{PO}^5(\text{HO})_3$. L'acido intermedio a questo ed al metafosforico chiamasi da Graham *pirofosforico*. Il numero d'equivalenti d'acqua combinata all'acido fosforico dà all'acido medesimo differenti gradi di basicità: così il fosforico propriamente detto $\text{PO}^5(\text{HO})^3$ può combinarsi con tre equivalenti di base: il pirofosforico con due, il metafosforico con uno soltanto; quindi i nomi di acido fosforico tribasico, bibasico, monobasico. Debbesi inoltre avvertire che nelle combinazioni dell'acido fosforico bibasico, qualche volta rimane un equivalente d'acqua che tien luogo di base, e nelle combinazioni dell'acido tribasico qualche volta uno, altra volta due equivalenti; che inoltre i due equivalenti di base possono essere a radicale differente. Il fosfato sodico ordinario appartiene ai sali dell'acido fosforico tribasico $\text{PO}^5(\text{HO})^3$; in esso due equivalenti di acqua cedono il luogo a due equivalenti di soda, sicchè la sua composizione diventa $\text{PO}^5, 2\text{NaO}, \text{HO}$. Si ottiene sempre acido fosforico tribasico $\text{PO}^5(\text{HO})^3$ quando si trattano le ossa con acido solforico, ecc.

2° I fosfati, le cui basi sono fisse, non si decompongono sotto l'influenza del calore; se però essi contengono un equivalente d'acqua facente funzione di base, perdendola si convertono in pirofosfati; se essi contengono 2 equivalenti d'acqua, facente pure funzione di base, passano allo stato di metafosfati. Tra i fosfati, i soli solubili sono i fosfati neutri a base alcalina; le loro dissoluzioni hanno una reazione alcalina.

3° Il *cloruro baritico* produce nelle dissoluzioni acquose dei fosfati neutri o basici un precipitato di fosfato baritico ($\text{PO}^5, 2\text{BaO}, \text{HO}$ ovvero $\text{PO}^5, 3\text{BaO}$) (*) solubile negli acidi nitrico od idroclorico, e poco solubile nel cloruro ammonico.

4° Una dissoluzione di *solfato calcico* (gesso) produce nelle dissoluzioni neutre od alcaline dei fosfati un precipitato bianco di fosfato calcico ($\text{PO}^5, 2\text{CaO}, \text{HO}$ ovvero $\text{PO}^5, 3\text{CaO}$), che si discioglie facilmente negli acidi, ed anche nell'acido acetico.

5° Il *cloruro magnesico* od il *solfato magnesico* producono nelle dissoluzioni neutre dei fosfati un precipitato di fosfato magnesico ($\text{PO}^5, 2\text{MgO}, \text{HO}$), che però non si manifesta che nelle dissoluzioni concentrate, e sotto l'influenza del calore. Se alla dissoluzione si aggiunge *ammoniaca caustica* o *carbonato ammonico*, allora formasi anche nelle dissoluzioni assai allungate un precipitato cristallino, che cade prontamente in fondo del vaso, composto di fosfato basico ammonico-magnesico ($\text{PO}^5, 2\text{MgO}, \text{NH}'\text{O}$) insolubile nell'ammoniaca, e nel cloruro ammonico, ma che si ridiscioglie prontamente negli acidi, non escluso l'acido acetico: questo precipitato più sovente non si manifesta che dopo qualche tempo, e l'agitare il liquido con un bastoncino di vetro ne facilita la formazione (V. § 89. d. 7°).

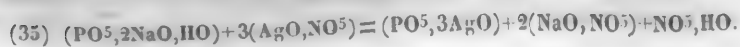
(*) Il primo precipitato si produce quando la dissoluzione contiene un fosfato alcalino con 2 equivalenti di base, sia questa un alcali fisso od ammoniac; il secondo, quando la dissoluzione contiene un fosfato alcalino con tre equivalenti di base.

Nelle dissoluzioni anche assai allungate dei fosfati contenenti tre equivalenti di base fissa, le dissoluzioni magnesiche producono istantaneamente un precipitato di fosfato magnesico basico ($\text{PO}^5, 3\text{MgO}$).

6° Il nitrato argentario produce nelle dissoluzioni dei fosfati alcalini neutri o basici un precipitato di color giallo chiaro, di fosfato argentario ($\text{PO}^5, 3\text{AgO}$). Se la dissoluzione contiene un fosfato basico, il liquido in cui si è operata la precipitazione rimane neutro; se al contrario il fosfato alcalino è neutro, il liquido reagisce a modo degli acidi dopo la precipitazione, perciocchè tre equivalenti di ossido argentario si trovano combinati coll'acido fosforico, ed il sale alcalino non contenendo che due equivalenti di base alcalina con un equivalente d'acqua facente funzione di base, non può fornire di che saturare compiutamente le proprietà acide dell'acido nitrico dei 3 equivalenti di nitrato argentario decomposto; l'acqua invero non può fare scomparire l'acidità dell'acido nitrico (35).

7° L'acetato piombico produce nelle dissoluzioni dei fosfati neutri od alcalini un precipitato bianco di fosfato piombico ($\text{PO}^5, 3\text{PbO}$), solubile facilmente nell'acido nitrico, e quasi insolubile nell'acido acetico, il cui modo di comportarsi al cannello è un eccellente indizio dell'acido fosforico. Questo sale infatti scaldato sul carbone alla fiamma interna, o non si riduce, o si riduce con grande difficoltà; che se si espone alla fiamma ossidante, esso fornisce una perla trasparente incolore, che col raffreddamento cristallizza e diventa opaca, e mostra per lo più chiaramente le faccette di una cristallizzazione in dodecaedro.

8° Quando ad una dissoluzione di acido fosforico combinato con qualsiasi base si aggiunge acido idroclorico fino a reazione



acida, e poi qualche goccia di *cloruro ferrico*, e finalmente un eccesso di *acetato potassico*; qualunque sieno le circostanze nelle quali si opera, sempre si ottiene un precipitato fioccoso, gelatinoso, bianco di fosfato ferrico ($3\text{PO}^5, 2\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3\text{HO}$). Se si impiega una proporzione di *cloruro ferrico* maggior di quella che corrisponde alla quantità d'acido fosforico, il liquido in cui trovasi sospeso il precipitato, si mostra colorato in rosso: in ogni altro caso esso si conserva incolore. Se la quantità di acido fosforico è assai tenue, il precipitato di fosfato ferrico non si mostra che dopo lungo intervallo di tempo (da 12 a 24 ore). Questa reazione è in generale conveniente per scoprire la presenza dell'acido fosforico, ma principalmente essa è appropriata quando si tratta di dissoluzioni acide dei fosfati delle terre alcaline. — Quando vogliasi separare compiutamente l'acido fosforico dalla terra alcalina con cui è combinato, aggiungasi alla dissoluzione acida del fosfato, tanto di *cloruro ferrico* che basta, perchè per l'addizione di una quantità eccedente di *acetato potassico* il liquido diventi rosso, quindi si porti il miscuglio alla bollizione; tutto l'acido fosforico si precipiterà combinato all'ossido ferrico. Colla filtrazione si separi il fosfato ferrico; il liquido filtrato incolore conterrà la terra alcalina allo stato di *cloruro*. La decomposizione è affatto compiuta (36).

(36) Quando ad una dissoluzione di un fosfato di una terra alcalina nell'acido idroclorico si aggiunge *cloruro ferrico*, nessuna reazione ha luogo, perchè il fosfato ferrico che si precipiterebbe resta tenuto in dissoluzione dall'acido idroclorico libero. Ma se nel miscuglio si aggiunge *acetato potassico*, si determina una nuova serie di reazioni: l'acido idroclorico che teneva in dissoluzione il fosfato ferrico si combina colla potassa, rimane libero dell'acido acetico, il quale non può disciogliere il fosfato ferrico, e questo si precipita. — Per aver certezza che tutto l'acido fosforico sia precipitato, si aggiunge un'eccedenza di *cloruro ferrico* che, coll'aggiungere poi un'eccedenza d'*acetato potassico*, si converte in *acetato ferrico* che colora il liquido in rosso, mentre formasi *cloruro potassico*. L'*acetato ferrico* si decompone sotto la bollizione, quindi l'ossido ferrico si precipita insieme col fosfato ferrico: *Acido fosforico* T.

b. Acido borico (BO^3).

1° L'acido borico, quando è anidro, è una massa vetrosa incolore. Allo stato di idrato esso si presenta come una massa porosa e bianca; esso cristallizza in lamelle squamose, ed è solubile nell'acqua e nell'alcool. Le sue dissoluzioni arrossano la tintura di tornasole ed imbruniscono la tintura di curcuma. I borati non si decompongono per l'azione del calore; tra essi i soli solubili sono quelli che hanno per base un alcali; le dissoluzioni sono incolore, e quantunque acide hanno però sempre una reazione alcalina.

2° Il *cloruro baritico* produce nelle dissoluzioni non troppo allungate dei borati un precipitato bianco di borato baritico (BaO , BO^3), solubile negli acidi e nei sali ammoniacali.

3° Il *nitrato argentario* produce nelle dissoluzioni concentrate dei borati un precipitato bianco di borato argentario (AgO , BO^3), solubile nell'acido nitrico e nell'ammoniaca.

4° Quando ad una dissoluzione assai concentrata e fatta a caldo di un borato si aggiunge *acido solforico* od *acido idroclorico*, l'acido borico trovasi isolato, e precipita in pagliette brillanti cristalline.

5° Quando si versa *alcool* sull'acido borico libero (o su d'un borato coll'aggiunta di un poco di acido solforico per rendere libero l'acido borico) e si accende, la fiamma dell'alcool si manifesta colorata distintamente in giallo verde, soprattutto se con un bastoncino di vetro si agita il miscuglio; il qual colore è cagionato dalle particelle d'acido borico che vengono trascinate dal vapore dell'alcool, e che vi si fanno incandescenti. Questa reazione diventa più sensibile ponendo il miscuglio in una capsula che si scalda leggermente, ed accendendo il vapore d'alcool che ne emana, spegnendo la fiamma dopo breve tempo, e riaccendendo una seconda volta il vapore: al primo ricomparire della fiamma i suoi mar-

gini si mostrano colorati in verde, anche quando la proporzione dell'acido borico è così piccola, che nella maniera ordinaria di operare non varrebbe a colorare la fiamma. Quando si tratta, come abbiám detto, un borato, è d'uopo adoprare acido solforico concentrato, ed in proporzione non troppo piccola.

c. Acido ossalico ($2\text{CO} + \text{O} = \text{C}^2\text{O}^3 = \bar{\text{O}}$) (37).

1° L'idrato di acido ossalico è una polvere bianca; l'acido cristallizzato forma prismi incolori a base romboidale: ambedue si disciolgono facilmente nell'acqua e nell'alcool. Scaldato rapidamente in un vaso con ampia apertura l'idrato di acido ossalico si decompone in parte, in parte si volatilizza senza decomporci, e manda vapori che respirati eccitano tosse violenta.

2° Gli ossalati sono in generale decomposti per l'azione del calore; il loro acido si converte in acido carbonico ed ossido carbonico: gli ossalati che hanno per base un alcali od una terra alcalina lasciano per residuo un carbonato senza mescolanza di carbone, purchè siano puri; gli ossalati metallici lasciano per residuo o l'ossido od il metallo ridotto, e ciò secondo che questo è più o meno facile a ridursi. Fra gli ossalati quelli che hanno per base un alcali, ed alcuni di quelli che hanno per base un ossido metallico, sono solubili nell'acqua.

3° Il *cloruro baritico* produce nelle dissoluzioni neutre degli ossalati un precipitato di ossalato baritico ($\text{BaO}, \bar{\text{O}}$) bianco, solubile negli acidi nitrico ed idroclorico, meno solubile che il borato baritico nelle dissoluzioni dei sali ammoniaci.

4° Il *nitrate argéntico* produce nelle dissoluzioni neutre degli ossalati un precipitato bianco di ossalato argéntico ($\text{AgO}, \bar{\text{O}}$), solubile nell'acido nitrico e nell'ammoniaca.

(37) L'acido ossalico anidro C^2O^3 non esiste allo stato di libertà, ma solo combinato colle basi. La formola adunque dell'acido ossalico libero è $\text{C}^2\text{O}^3, \text{HO}$: l'equivalente di acqua è necessario alla sua permanenza.

5° L'acqua di calce e tutti i sali calcici solubili (per ciò anche una dissoluzione di *solfato calcico*) aggiunti ad una dissoluzione quantunque allungatissima d'acido ossalico libero o combinato, vi determinano un precipitato bianco, polverulento di ossalato calcico ($\text{CaO}, \bar{\text{O}}$), che si discioglie facilmente negli acidi nitrico ed idroclorico, ed è quasi affatto insolubile negli acidi ossalico ed acetico. La formazione di questo precipitato non è impedita dalla presenza dei sali ammoniaci. L'addizione dell'ammoniaca favorisce la precipitazione dell'acido ossalico libero col mezzo di un sale calcico.

6° Quando si mescola l'acido ossalico libero od un ossalato secco con eccedenza di *acido solforico concentrato*, e si scalda il miscuglio, l'acido solforico toglie all'acido ossalico l'acqua che è necessaria alla sua esistenza, e questo si converte in acido carbonico ed in ossido carbonico, i quali si svolgono con effervescenza ($\text{C}^2\text{O}^3 = \text{CO}^2 + \text{CO}$): se l'operazione non si eseguisce su troppo piccola quantità di acido ossalico o di ossalato, l'ossido carbonico si può accendere, ed è facile allora il riconoscerlo alla sua fiamma azzurra. Se durante questa reazione l'acido solforico si colora in nero, debbesi conchiudere che l'acido ossalico conteneva qualche altra sostanza organica.

d. Acido idrofluorico (FII).

1° L'acido idrofluorico è un liquido incolore, assai volatile, che fuma in contatto dell'aria, il cui odore è pungentissimo, e che si mesce all'acqua in ogni proporzione: esso si distingue da tutti gli altri acidi per la proprietà che gli compete di disciogliere la modificazione insolubile dell'acido silicico, ed i silicati che sono insolubili nell'acido idroclorico. Da questa dissoluzione risultano acqua e fluoruro silicico ($\text{SiO}^3 + 3\text{FII} = \text{SiFI}^3 + 3\text{HO}$). In egual modo si decompone l'acido idrofluorico cogli ossidi metallici, risultandone fluoruri metallici ed acqua.

2° I fluoruri dei metalli alcalini sono solubili: quelli dei metalli terrosi non sono solubili o lo sono pochissimo. Il fluoruro alluminico è assai solubile.

I fluoruri dei metalli pesanti sono per lo più poco solubili nell'acqua, come i fluoruri ramico, piombico, zincico; molti altri si disciolgono nell'acqua senza difficoltà, tali sono i fluoruri ferrico, stannoso, mercurico, ecc. Dei fluoruri insolubili o poco solubili nell'acqua, la maggior parte si disciolgono facilmente nell'acido idrofluorico libero; altri vi sono insolubili. — Per lo più la calcinazione in un crogiuolo non altera i fluoruri metallici.

3° Quando alla dissoluzione acquosa dell'acido idrofluorico o di un fluoruro metallico si aggiunge *cloruro calcico*, ottiensi un precipitato gelatinoso di fluoruro calcico (CaF_2), che è tanto trasparente, che pare a prima giunta che il liquido rimanga inalterato; l'addizione di un poco di ammoniaca determina una compiuta separazione del precipitato. Il fluoruro calcico è insolubile a freddo nell'acido idroclorico, nell'acido nitrico, e nei liquidi alcalini; disciogliesi alcun poco nell'acido idroclorico bollente. Nell'acido idrofluorico esso è quasi altrettanto insolubile quanto nell'acqua.

4° Se si mescola un fluoruro in polvere sottile, con frammenti di vetro o sabbia minuta, e vi si versa sopra dell'acido solforico concentrato, poi si scalda il miscuglio, se ne svolge fluoruro silicico, che al contatto dell'aria umida forma una densa nuvola bianca. Se questo gaz si conduce nell'acqua, si ottiene acido silicico, che prende l'aspetto di una gelatina, e l'acqua diventa fortemente acida a cagione dell'acido idrofluosilicico formatosi (vedi § 45.). Se si opera su piccole quantità di fluoruro, e si conduce il gaz in un tubo le cui pareti interne siano umide, queste scorgonsi tosto appannate per l'acido silicico che vi si depone. Questa reazione è assai sensibile.

5° Quando ad una dissoluzione di un fluoruro si mescola dell'*acido solforico*, e con questo miscuglio si copre una lastra di vetro su cui siasi disteso uno strato sottile di cera (il che facilmente si fa ponendo un pezzetto di cera sulla lastra, fondendola e facendola scorrere coll'inclinare la lastra in vari sensi), e che siasi poi tolto in alcuni punti col porre la superficie del vetro a nudo col mezzo di un corpo acuto ma non duro, quale sarebbe uno stecchetto di legno, se versatovi sopra il miscuglio d'acido solforico e fluoruro lo si lascia seccare, i punti che erano rimasti privi dello strato di cera, tolta questa, appariscono intaccati ed opachi. Per nettare la lastra è d'uopo riscaldarla finchè la cera sia fusa, poi fregarla ancor calda con un cencio, e lavarla in seguito con olio volatile di trementina. Se poca è la quantità del fluoruro, è meglio porre il miscuglio in un vetro da orologio, e scaldarlo a lento fuoco; dopo l'evaporazione della parte liquida, si esporta la massa salina con acqua, e scorgesi la superficie del vetro resa appannata.

6° Quando ad un fluoruro metallico, solubile o no, ridotto in polvere sottilissima, e posto in un crogiuolo di platino si aggiunge *acido solforico concentrato*, poi si copre il crogiuolo con una lastra di vetro coperta di cera, e preparata come abbiám detto al numero precedente, e si scalda moderatamente il crogiuolo in modo da non fondere la cera (giova il bagnare frequentemente la superficie superiore della lastra di vetro con acqua fredda), e si lascia il vapore che si svolge dal miscuglio reagire sul vetro per un quarto od una mezz'ora, tolta la cera trovansi i punti del vetro, che erano scoperti, attaccati dall'*acido idrofluorico*. Quando la quantità di quest'acido è poca, accade che tolta la cera le impronte che esso fece non si scorgano: in questo caso giova il respirarvi sopra per coprirlo di vapori: allora le tracce lasciate dall'*acido idrofluorico* si rendono visibili, perchè su di esse il vapore si condensa in modo diverso che su la superficie liscia del vetro.

Osservazioni. La terza sezione comprende, come fu detto, gli acidi fosforico, borico, ossalico, ed idrofluorico. Le combinazioni di questi acidi colla barita si disciolgono nell'acido idroclorico, apparentemente senza decomposizione, e gli alcali che si aggiungono a queste dissoluzioni, ne li precipitano saturando l'acido idroclorico: comportansi in modo analogo le combinazioni baritiche degli acidi arsenioso, arsenico e cromatico, i quali perciò quando si riconoscono presenti debbono venire eliminati prima che si faccia passo a ricercare gli acidi fosforico, borico, ossalico od idrofluorico col mezzo della loro reazione colla barita. Oltre a quanto abbiamo osservato finqui, egli è vero di dire che la reazione di questi acidi colla barita non debbesi tener in gran conto come mezzo di riconoscerli, e tanto meno di separarli da altri acidi, perciocchè i loro sali baritici, e principalmente il borato, disciolti nell'acido idroclorico non sono precipitati dall'ammoniaca quando l'acido idroclorico trovasi in proporzione ragguardevole, o quando la dissoluzione contiene una certa quantità di un sale ammonico. — L'acido borico si riconosce alla proprietà di cui gode, di colorare in verde la fiamma dell'alcool, purchè si abbia la precauzione di restringere convenientemente la dissoluzione prima di aggiungervi l'alcool, e quando si tratta di un borato, vi si aggiunga una proporzione conveniente di acido solforico piuttosto concentrato che no: se si ha una dissoluzione di acido borico, prima di concentrarla vi si aggiunga un alcali; senza questa precauzione una buona parte dell'acido si disperde durante l'evaporazione dell'acqua.

L'acido fosforico è sufficientemente caratterizzato dal precipitato giallo che esso produce col nitrato argentario, dal modo particolare di comportarsi del fosfato ammonico-magnesico, specialmente dall'insolubilità di questo sale nei sali ammoniacali, dal modo con cui si comporta il fosfato piombico alla fiamma del cannello, e finalmente, e soprattutto dalla rea-

zione col cloruro ferrico e l'acetato potassico; per la decomposizione dei fosfati aventi per base una terra alcalina, la reazione del cloruro ferrico contemporanea a quella dell'acetato potassico fornisce il miglior mezzo analitico. — L'acido ossalico si riconoscerà sempre e facilmente col mezzo di una dissoluzione di solfato calcico, ritenendo sempre, che il precipitato non debbesi disciogliere nell'acido acetico (il che lo distingue dal fosfato calcico) e che debbe disciogliersi nell'acido idroclorico debole, e decomporsi sotto l'azione del calore lasciando per residuo del carbonato calcico (il che lo distingue dal fluoruro calcico). Gli ossalati delle terre alcaline si possono decomporre compiutamente mediante la bollizione con una dissoluzione di carbonato sodico. — Infine l'acido idrofluorico non può essere confuso con altri acidi, perchè in qualunque circostanza esso è facile a distinguersi con certezza per la sua reazione che fu descritta al num. 4°; quelle dei numeri 5° e 6°, non possono essere adoperate che quando il fluoruro non è misto con selce.

IV. SEZIONE DEL 1° GRUPPO DEGLI ACIDI INORGANICI.

§ 102.

a. Acido carbonico (CO_2).

1° Nelle circostanze ordinarie di temperatura e di pressione atmosferica l'acido carbonico è un gaz incolore, assai più pesante che l'aria, sicchè si può facilmente travasare come si farebbe di un liquido. Esso è solubile nell'acqua; la sua dissoluzione ha un sapore deòlmente acido e pungente; l'azione del calore ne scagria tutto l'acido.

2° Alcuni carbonati perdono il loro acido per la calcinazione; tutti i carbonati che hanno per base un ossido incolore, sono incolori pur essi. Fra i carbonati neutri i soli

solubili sono quelli che hanno per base un alcali. Le loro dissoluzioni reagiscono a modo degli alcali. I bicarbonati alcalini sono essi pure solubili, come i bicarbonati delle terre alcaline, e molti tra i bicarbonati degli ossidi metallici.

3° I carbonati sono decomposti da tutti gli acidi liberi e solubili nell'acqua, ad eccezione dell'acido idrocianico, e dell'acido idrosolfurico; l'acido carbonico se ne sprigiona con effervescenza, incolore, quasi inodoro, e capace di arrossare la tintura di tornasole, benchè questa mutazione non sia che temporaria. In questa reazione principalmente quando si tratta di un carbonato alcalino, perchè l'acido carbonico si sprigiona in totalità, è d'uopo adoperare un eccesso d'acido, perciocchè, se poco se ne adopera, sovente non si scorge effervescenza, a cagione della conversione di una parte del carbonato in bicarbonato. Prima di sottomettere un corpo a questa reazione, è d'uopo prima bagnarlo con acqua, per non essere indotti in errore dallo svolgimento di bollicine gazoze, le quali sono dovute all'aria interposta tra le particelle del corpo, e possono simulare un'effervescenza. — Quando si voglia con un'esperienza diretta riconoscere che il gaz che si estrica è realmente acido carbonico, si travasi un poco del gaz dal tubo in cui si fa l'esperienza in un altro pulito, senza versarvi nulla del liquido, poi vi si introduca un poco di acqua di calce e con essa si agiti il gaz; se v'è acido carbonico, sarà facile il conoscerlo al precipitato che si produce.

4° L'acqua di calce e l'acqua di barita, quando vengono a contatto o dell'acido carbonico libero, o di un carbonato solubile, producono un precipitato bianco di carbonato calcico neutro (CaO, CO^2) o di carbonato baritico neutro (BaO, CO^2): se trattasi di acido carbonico libero è d'uopo adoperare un eccesso di reagente, perchè i bicarbonati delle terre alcaline sono solubili. I precipitati accennati sono solubili negli acidi, e vi fanno effervescenza; quando tutto

L'acido carbonico sia scacciato dalla dissoluzione mediante la bollizione, l'ammoniaca non vi produce più verun precipitato.

3° Il *cloruro calcico* ed il *cloruro baritico* producono immediatamente nelle dissoluzioni dei carbonati alcalini neutri un precipitato di carbonato calcico o di carbonato baritico: nelle dissoluzioni dei bicarbonati alcalini il precipitato non si mostra che dopo la bollizione. I due reagenti menzionati non producono verun precipitato coll'acido carbonico libero.

b. Acido silicico (SiO^3).

1° L'acido silicico si presenta sotto due modificazioni: nell'una esso è solubile nell'acqua e negli acidi; nell'altra, esso non è intaccato che dall'acido idrofluorico: la prima modificazione scaldata a rosso passa alla seconda. La modificazione insolubile, fusa con un alcali o con un carbonato alcalino, produce un silicato basico solubile nell'acqua, dalla cui dissoluzione gli acidi precipitano l'acido silicico della prima modificazione. Mediante la bollizione colla potassa caustica o col carbonato potassico, la modificazione solubile si discioglie prontamente; l'insolubile non si discioglie che assai lentamente. Tra i silicati i soli solubili sono quelli la cui base è un alcali.

2° Le dissoluzioni dei silicati alcalini sono decomposte da tutti gli acidi; se esse sono concentrate l'acido silicico se ne separa sotto forma di gelatina: se esse sono allungate nessun precipitato si manifesta, e l'acido silicico rimane disciolto: se poi dopo aver decomposto un silicato alcalino con un acido (nitrico od idroclorico) si evapora il miscuglio fino a siccità, la modificazione solubile dell'acido silicico fa passaggio alla modificazione insolubile; la massa essiccata, trattata con acqua, lascia allora un residuo d'acido silicico, polverulento, bianco, che scricchiola sotto i denti. Le dissolu-

zioni dei silicati alcalini danno col *cloruro ammonico* lo stesso precipitato di *acido-silicico idratato*.

3° Nei silicati che hanno per base una terra od un ossido metallico, l'acido silicico trovasi o nella modificazione solubile o nell'insolubile. Nel primo caso i silicati sono solubili negli acidi nitrico ed idroclorico bollenti, e l'acido silicico se ne separa allo stato di idrato gelatinoso o polverulento, mentre la base si combina coll'acido impiegato. Nel secondo caso, gli acidi accennati non hanno forza di separare l'acido silicico dalla base, e per ottenere questo scopo è necessario trattare il silicato per via umida coll'acido idrofluorico, o per via secca fondendolo con un carbonato alcalino.

4° Alla fiamma del cannello la *soda* discioglie l'acido silicico in gran quantità formando un vetro di silicato sodico incolore, che si conserva limpido anche dopo il raffreddamento: durante la reazione l'acido carbonico viene scacciato con effervescenza. La ragione per la quale ordinariamente i principianti non ottengono una perla trasparente, sta in ciò, che essi adoprano una quantità di soda troppo più forte che non richiedesi per la reazione.

5° Il *sale di fosforo* quasi non discioglie l'acido silicico; questo nuota nella perla chiara ed apparisce come una massa opaca, più facile a scorgersi quando la perla è incandescente, che quando essa è raffreddata. Una reazione analoga presentano i silicati, ai quali il sale di fosforo toglie la base isolandone l'acido silicico che resta senza disciogliersi, mentre la base ordinariamente si discioglie.

Riepilogo ed osservazioni. L'acido carbonico si riconosce per lo più da ciò che i suoi sali, per l'addizione di un acido, somministrano un gaz quasi privo di odore. Se si ha da trattare una combinazione da cui insieme coll'acido carbonico si svol-

gono altri gaz, è d'uopo raccogliere questi in un coll'acido carbonico, e cercarvi quest'ultimo col mezzo dell'acqua di calce o con quella di barita. L'acido silicico quando si trova nella modificazione solubile, alla quale in ogni caso è d'uopo condurlo, si riconosce facilmente soprasaturando le sue combinazioni con acido idroclorico, evaporando, trattando il residuo secco con acqua, e sottoponendo il residuo insolubile alla fiamma del cannello.

2° GRUPPO DEGLI ACIDI INORGANICI.

Acidi i quali non sono precipitati dal cloruro baritico, ma lo sono dal nitrato argentario. — Acido idroclorico. Acido idrobromico. Acido idriodico. Acido idrocianico. Acido idrosolforico.

§ 103.

Le combinazioni di questi acidi coll'argento sono insolubili nell'acido nitrico debole. Tutti questi acidi si decompongono quando reagiscono cogli ossidi metallici; il metalloide che è il radicale dell'acido si combina col metallo, mentre l'idrogeno dell'acido e l'ossigeno dell'ossido formano dell'acqua.

a. Acido idroclorico (ClH).

1° L'acido idroclorico alla temperatura ordinaria e sotto la consueta pressione atmosferica è un gaz incolore, che in contatto dell'aria spande un denso fumo soffocante, irritante, e che si discioglie facilmente nell'acqua. La sua dissoluzione (acido idroclorico ordinario) perdè sotto l'influenza del calore la maggior parte del suo acido.

2° I cloruri neutri sono facilmente solubili nell'acqua, ad eccezione del cloruro piombico, del cloruro argentario, e del cloruro mercurioso. Per lo più essi sono bianchi od incolori.

Molti si volatilizzano per l'azione del fuoco senza decomorsi; alcuni si decompongono; pochi sono fissi.

3° L'acido idroclorico libero, e le dissoluzioni dei cloruri producono col *nitrato argentario* disciolto anche in molt'acqua un precipitato di cloruro argentario (AgCl) bianco, che esposto alla luce diventa dapprima violaceo, poi nero, insolubile nell'acido nitrico, solubile facilmente nell'ammoniaca, e che scaldato fortemente si fonde senza decomorsi (V. § 93. a. 5°).

4° Il *nitrato mercurioso* e l'*acetato piombico* producono nelle dissoluzioni che contengono acido idroclorico libero od un cloruro, un precipitato di cloruro mercurioso (Hg^2Cl) e di cloruro piombico (PbCl). Le proprietà di questi precipitati furono dette al § 93. b. 5° ed al § 93. c. 6°.

5° Quando si scalda un miscuglio di un cloruro metallico con *sopraossido manganico* ed *acido solforico*, se ne svolge cloro, che facilmente si riconosce al suo colore verde, ed al suo odore caratteristico.

6° Se si tritura un cloruro con *cromato potassico*, e posto il miscuglio in una stortina tubulata vi si versa sopra dell'*acido solforico concentrato*, e si scalda il tutto a moderato calore, ottiensì un vapore di colore bruno rosso carico, di bicromato di cloruro cromatico (CrCl^3 , 2CrO^3), che ricevuto in un palloncino vi si condensa in un liquido dello stesso colore; aggiungendo a questo liquido un eccesso di ammoniaca, si ottiene una dissoluzione colorata in giallo da cromato ammonico, il qual colore si cangia in rosso per l'addizione di un acido che determina la formazione di bicromato ammonico.

b. Acido idrobromico (BrH).

1° L'acido idrobromico, sia allo stato di gaz sia disciolto nell'acqua, ed i bromuri offrono una grande somiglianza col l'acido idroclorico e coi cloruri.

2° Il *nitrato argentario* produce nelle dissoluzioni di acido

idrobromico libero o combinato un precipitato bianco giallo, di bromuro argentario (AgBr), che esposto alla luce diventa violaceo, insolubile nell'acido nitrico, e poco solubile nell'ammoniaca.

3° L'acido nitrico, sotto l'influenza del calore, decompone l'acido idrobromico ed i bromuri metallici, ad eccezione del bromuro argentario e del bromuro mercurico, ed ossidando l'idrogeno dell'acido ed il metallo del bromuro, mette il bromo in libertà.

Supponendo adunque che si operi questa decomposizione in seno di un liquido, questo si colora in giallo rosso; che se si opera su d'un bromuro allo stato solido si vede svolgersi dal medesimo un vapore giallo rosso di bromo, il cui odore si accosta a quello del cloro; il qual vapore se trovasi in quantità sufficiente viene a condensarsi sulle pareti del tubo in cui si opera.

4° Il cloro gassoso e l'acqua di cloro reagiscono colle combinazioni del bromo disciolte nell'acqua in modo da porlo in libertà, cosicchè il liquido si colora in giallo rosso purchè la quantità del bromo sia sufficiente. Se a questa dissoluzione si aggiunge un poco di *etere*, e si agita il miscuglio, il bromo si discioglie nell'etere, che si mostra colorato in giallo, anche quando la quantità del bromo è tenuissima, e la dissoluzione diventa affatto incolore. Separata la dissoluzione eterea del bromo, se vi si aggiunge un poco di dissoluzione potassica, il color giallo scompare rapidamente, ed ottiensì nel liquido un misto di bromuro e bromato potassico; coll'evaporazione dell'acqua si ottiene un residuo che sottoposto all'azione del calor rosso si cangia tutto in bromato potassico. La massa calcinata può in seguito venir sottoposta a nuova ricerca che verrà esposta nel seguente n° 5°.

5° Quando si riscalda un miscuglio di *sopraossido manganico*, *acido solforico* ed un bromuro, se ne svolgono vapori

gialli rossi di bromo, i quali però non sono visibili quando la quantità del bromuro è piccolissima: in tal caso ponsi il miscuglio in una piccola storta, e conduconsi i vapori, attraverso un lungo tubo refrigeratore, in un *tubo da prova* in cui siavi un poco d'amido inumidito con acqua, e se ne osserva la reazione.

6° Il bromo libero, sia disciolto sia gazo, venendo in contatto coll'amido forma bromuro d'amido colorato in giallo: il colore non si manifesta sempre in sul momento. La reazione è più sensibile quando il tubetto in cui è contenuto l'amido umido ed il liquido da esplorarsi si chiude alla lampada, poi si capovolge, in modo che l'amido trovisi sopra ed il liquido sotto, la più piccola traccia di bromo fa sì che l'amido ingiallisca dopo 12 od anche 24 ore. Col tempo poi la colorazione scompare.

7° Se si riscalda un miscuglio di un bromuro, *cromato potassico* ed *acido solforico*, se ne svolge un vapore bruno rosso come quello che forniscono i cloruri trattati a questa stessa guisa: questo vapore però è di puro bromo, ed il liquido che si ottiene dal suo condensamento trattato con ammoniacca somministra una dissoluzione incolora.

c. Acido idriodico (IH).

1° L'acido idriodico è un gaz assai somigliante agli acidi idroclorico ed idrobromico, assai solubile nell'acqua: la sua dissoluzione acquosa è incolora, ma al contatto dell'aria si arrossa prontamente, e fornisce acido idriodico iodurato (I²H).

2° I ioduri rassomigliano ai cloruri per molti riguardi: i ioduri però dei metalli pesanti sono in generale meno solubili dei cloruri, e molti hanno un colore particolare.

3° Il *nitrate argentario* produce nelle dissoluzioni acquose dell'acido idriodico e dei ioduri un precipitato bianco giallo

di ioduro argentario che esposto alla luce annerisce, che non si discioglie nell'acido nitrico debole, ed è poco solubile nell'ammoniaca.

4° Una dissoluzione di una parte di *solfato ramico* e due ed un quarto di *solfato ferroso* produce nelle dissoluzioni acquose dei ioduri metallici un precipitato di ioduro ramoso (Cu^2I) di colore bianco sporco. L'addizione di un poco di ammoniaca favorisce la precipitazione compiuta dell'iodio; i cloruri ed i bromuri non danno precipitato quando si trattano allo stesso modo.

5° L'*acido nitrico* decompone l'acido idriodico ed i ioduri, come decompone le combinazioni di bromo: quindi le dissoluzioni incolore d'acido idriodico o dei ioduri, coll'aggiunta di un poco di acido nitrico, si colorano in bruno giallo anche a freddo; se le dissoluzioni sono concentrate se ne separa il iodio sotto forma di un precipitato nero, mentre si svolge ossido nitrico con effervescenza. I ioduri metallici allo stato solido scaldati con acido nitrico, forniscono oltre l'ossido nitrico vapori violacei di iodio, che si deposita sulle pareti fredde del vaso sotto forma di un sublimato nero.

6° Il *cloro* e l'*acqua di cloro* isolano il iodio combinato; un eccesso di reagente si combina coll'iodio, e forma cloruro di iodio incolore (38).

7° Quando si scalda un ioduro metallico con *acido solforico* o con un misto di *acido solforico* e *sopraossido manganese*, il iodio trovasi isolato, e facilmente si riconosce al colore violaceo del suo vapore; se si adopera l'acido solforico solo, si svolge in pari tempo acido solforoso. Se la quantità dell'iodio è assai piccola, il colore del suo vapore diventa invisibile, e per dimostrarne la presenza è d'uopo ricorrere alla reazione che stiamo per descrivere.

(38) Il cloruro di iodio non è però un composto stabile: in contatto coll'acqua esso si cangia tosto in acido idroclorico ed in acido iodico. 7.

8° Se ad una dissoluzione di iodio, di acido idriodico, o di un ioduro metallico (nei quali ultimi casi vuolsi aggiungere un poco di acido nitrico per porre il iodio in libertà) si aggiunge un poco di colla d'amido assai allungata, il liquido si colora tosto più o meno intensamente in violetto o nero azzurro, ovvero ne risulta un precipitato azzurro di ioduro d'amido, che si può scorgere anche quando la quantità dell'iodio è piccolissima. Se per mettere in libertà il iodio s'impiega acqua di cloro, è d'uopo che questo reagente si adoperi con molta precauzione, perchè se troppo se ne impiega, la colorazione in azzurro dell'amido più non si manifesta a cagione della formazione del cloruro di iodio. Nei composti di iodio solidi, di qualunque natura essi siano, il iodio si riconosce nel modo più acconcio ponendoli in un palloncino, versandovi sopra dell'acido solforico concentrato, e chiudendo il palloncino con un turacciolo a cui sia appeso un nastrino di carta spalmato di colla d'amido, ovvero bagnato con acqua e coperto di polvere d'amido, o meglio ancora un nastro di tessuto di cotone preparato con colla d'amido: dopo alcune ore di reazione questi corpi si mostrano colorati in azzurro anche quando la quantità di iodio è minima (39).

(39) Il chiar^{mo} prof. cav. Cantù, il quale da lungo tempo instituisce ricerche analitiche sulle molte acque sulfuree e saline del Piemonte e della Savoia, e che in molte tra esse trovò notevoli quantità di iodio, dovette dirigere le sue ricerche al fine di trovare metodi sicuri e sensibili di riconoscere il iodio anche quando esiste in esse in piccolissime proporzioni ed in presenza di altri principii. Mi fo un dovere d'inserire in questa nota alcune osservazioni che su questo proposito il sullodato sig. cav. Cantù ebbe la compiacenza di comunicarmi.

1° Con una pila di Volta di pochi elementi (4 o 5) si può rendere evidente la presenza dell'iodio in un residuo ottenuto coll'evaporazione di un'acqua minerale. L'evaporazione non debb'essere protratta fino a secco: quando essa è spinta al punto che i sali poco solubili si precipitano col raffreddamento, si lascia il residuo qualche tempo in riposo, quindi si decanta l'acqua madre che nuota sul deposito salino, e si allunga con 1½ del suo volume di una dissoluzione d'amido ben

9° Col *bicromato potassico*, e l'*acido solforico* (v. § 103. a. 6°) i ioduri metallici si comportano allo stesso modo che coll'*acido solforico* puro.

d. Acido idrocianico (CyH).

1° L'*acido idrocianico* è un liquido incolore, volatile, combustibile, di odore analogo a quello delle mandorle amare, che si mesce all'*acqua* in qualunque proporzione, e quando è puro si decompone prontamente.

2° Fra i cianuri, quelli che hanno per radicale un metallo alcalino od uno dei metalli delle terre alcaline, sono solubili nell'*acqua* e si mutano in idrocianati. Gli acidi tutti li decompongono non escluso l'*acido carbonico*: calcinati fuori del contatto dell'*aria* non si decompongono; fusi con gli ossidi di piombo, rame, antimonio, stagno, e molti altri, operano la

chiara. Questo miscuglio si pone in un tubo di vetro piegato a forma di V aperto alle due estremità, collocato su di un adattato sostegno, poi vi si immergono i due conduttori della pila; la decomposizione dei ioduri si fa tosto riconoscere per una striscia azzurra, la quale si mostra al polo positivo. — Questo modo di procedere non può dare indizii sicuri quando coi ioduri esistono in abbondanza cloruri deliquescenti: il cloro ed il iodio si portano contemporaneamente al polo positivo, e l'uno distrugge l'effetto dell'altro.

Nel caso in cui i cloruri coesistenti coi ioduri non siano solubili nell'alcool, giova evaporare l'*acqua minerale* fino a secco, trattare il residuo con alcool anidro, evaporare la dissoluzione alcoolica fino a siccità, ridisciogliere il residuo con acqua, e sottoporla alla ricerca sopradescritta col mezzo della pila di 4 o 5 elementi.

2° Uso degli acidi solforico e nitrico. — Quando si abbia evaporata l'*acqua minerale* fino a secco, si tratta il residuo con alcool anidro: si evapora la dissoluzione alcoolica; il residuo ottenuto si ridiscioglie con quanto basti di una dissoluzione debolissima di amido ben limpida, e si mette in un bicchierino da prova di fondo angusto: allora col mezzo di una pipetta si fa scorrere lungo le pareti interne del bicchierino alcune gocce di un miscuglio di acido solforico e di acido nitrico (3 p. di acido solforico a 66° A. ed una p. di acido nitrico a 40° A.), per tal modo si forma uno strato dei due acidi nella parte più stretta del bicchiere, e sopra vi galleggia la dissoluzione in cui contengono i ioduri. Dopo breve tempo, nel punto di contatto dei due strati si osserva comparire una

riduzione del metallo, e si convertono in cianati. Fra i cianuri dei metalli pesanti alcuni soltanto sono solubili nell'acqua; tutti si decompongono per l'azione del calore rosso. La decomposizione non si opera per tutti allo stesso modo: alcuni (come quelli dei metalli nobili) forniscono cianogene, e lasciano per residuo il metallo ridotto: gli altri danno gaz nitrogene ed un carburo metallico; molte tra le combinazioni del cianogene coi metalli pesanti non sono decomposte dagli ossiacidi allungati, e lo sono con difficoltà dall'acido nitrico concentrato: l'acido idroclorico e l'acido idrosolforico le decompongono per lo più facilmente e compiutamente: con alcuni metalli (ferro, manganese, cobalto, cromo) il cianogene si combina formando radicali composti nei quali i metalli indicati non possono venir dimostrati con molti dei loro reagenti ordinarii.

3° Il *nitrate argenticum* produce nelle dissoluzioni di acido

zona azzurra di ioduro d'amido, quando l'acqua contenga ioduri. — Sovvente sotto la zona azzurra se ne osserva una di colore topazio chiaro, che volge al verde: questa è segno della coesistenza dei bromuri.

3° L'uso degli acidi solforico e nitrico non serve a scoprire il iodio quando si abbiano in pari tempo idrosolfati di solfuri alcalini o terrosi: il solfido idrico che gli acidi sprigionano, distrugge il ioduro d'amido appena formato: in tal caso è utile sostituire agli acidi l'acqua di cloro, colle precauzioni necessarie, perchè questo reagente esso pure non distrugga il ioduro d'amido. All'acqua di cloro si può sostituire una lenta corrente di cloro gazo, siccome fu proposto dal sullodato sig. cav. Cantù sin dall'anno 1823. (V. *Essai Chimico-med. de l'exist. du iode etc.*).

4° L'esperienza ha dimostrato al sig. cav. Cantù, che quando in un residuo di un'acqua minerale, od in un miscuglio salino qualunque si vogliano ricercare il iodio ed il bromo, giova dapprima precipitare, se esistono, le basi terrose col mezzo di sufficiente quantità di carbonato potassico, ed operare quindi con uno de' metodi sovra indicati.

5° L'amido non rivela la presenza dell'iodio, quando il liquido in cui si opera contiene grandi quantità di materie vegetali od animali in dissoluzione, come per esempio gomma, gelatina, albumina ecc.; si può però rendere sensibile l'effetto dell'amido, quando prima di aggiungerlo si aciduli fortemente il liquido con acido solforico o nitrico od idroclorico. — La presenza delle materie organiche rende altresì incerto l'uso dell'iodio come reagente dell'amido; la reazione però si può rendere manifesta coll'uso degli acidi come fu detto.

idrocianico libero, e degli idrocianati alcalini un precipitato bianco di cianuro argentario (AgCy), che si discioglie facilmente nel cianuro potassico, con alquanto difficoltà nell'ammoniaca, e che non disciogliesi nell'acido nitrico: questo precipitato si decompone al calor rosso, e lascia argento metallico misto di alquanto paracianuro argentario (40).

4° Quando si aggiunge alla dissoluzione di un idrocianato alcalino una dissoluzione di *solfato ferroso* lasciata alcun poco in contatto dell'aria, ne risulta un precipitato od una colorazione in azzurro (azzurro di Berlino) (V. § 91. f. 6°). Quando si voglia esplorare col mezzo di questa reazione l'acido idrocianico libero è d'uopo dapprima saturarlo con un alcali: se questo trovasi in eccedenza, insieme al precipitato azzurro si precipita eziandio dell'idrato di ossido ferroso che debbesi disciogliere, il che si fa col mezzo dell'acido idroclorico. Il cianuro ferroso-ferrico apparisce allora col suo colore caratteristico.

5° Se ad una dissoluzione di acido idrocianico si aggiunge della *potassa* in eccedenza e quindi *ossido mercurico* ridotto in polvere finissima, questo vi si discioglie con facilità come si discioglierebbe nell'acido idrocianico libero. Da questa reazione puossi con certezza argomentare della presenza dell'acido idrocianico, poichè solo per la sua azione l'ossido mercurico si discioglie in un liquido alcalino.

6° Tutti i metodi fin qui accennati non possono svelare il cianogene quando è combinato col mercurio; quando lo si voglia cercare in questo composto, si aggiunga alla dissoluzione un poco d'acido idroclorico, e quindi ferro metallico: ne risulta che il mercurio si precipita allo stato metallico; il liquido contiene allora acido idrocianico libero, e cloruro ferroso che

(40) Il cianuro argentario è solubile sensibilmente in una dissoluzione concentrata di nitrato argentario: quindi perchè la sua precipitazione sia manifesta, è d'uopo operare con poco reagente e non troppo concentrato. T.

all'aria passa in parte allo stato di cloruro ferrico. Se a questa dissoluzione si aggiunge alquanto potassa formasi tosto l'azzurro di Berlino, che però non si presenta col suo colore se non dopo aver aggiunto al miscuglio quanto basta d'acido idroclorico per disciogliere l'ossido ferroso e ferrico che venne precipitato dalla potassa. — Il solfido idrico decompone esso pure facilmente il cianuro mercurico, si precipita solfuro mercurico, ed il liquido ritiene l'acido idrocianico. — Il calore decompone il cianuro mercurico, in mercurio e cianogene (vedi il n° 2° di questo articolo); quest'ultimo è facile a riconoscersi alla sua azione sull'olfatto, ed alla sua proprietà di bruciare con fiamma di color rosso cremesi.

7° Nei ferrocianuri e ferricianuri a base alcalina si riconoscono, il ferrocianogeno col mezzo delle dissoluzioni ferriche o ramiche, il ferricianogeno col mezzo delle dissoluzioni ferrose; questi sali poi misti con acido solforico danno alla distillazione dell'acido idrocianico libero. I ferrocianuri ed i ferricianuri scaldati con carbonato potassico, o con potassa caustica si decompongono; ne risulta del ferrocianuro potassico ed i metalli si separano allo stato di carbonato o di ossido.

e. Acido idrosolforico (SH).

1° Alla temperatura ordinaria e sotto la consueta pressione atmosferica, l'acido idrosolforico è un gaz incolore, infiammabile, solubile nell'acqua e facile a riconoscersi al suo odore di uova fracide.

2° Fra i solfuri metallici sono solubili nell'acqua quelli soltanto dei metalli alcalini e dei terrosi. Questi solfuri e quelli dei metalli del quarto gruppo (ferro, manganese, ecc.) sono decomposti facilmente dagli acidi minerali allungati, con isvolgimento di acido idrosolforico, facile a riconoscersi al suo odore ed alla sua azione sulle dissoluzioni piombiche (vedi il n° 3°). Quando si tratta in questa guisa un polisolfuro,

nello stesso tempo che si svolge l'acido idrosolforico si precipita zolfo sommamente diviso e bianco, che si distinguerà facilmente da ogni altro precipitato analogo a cagione della sua combustibilità. — Fra i solfuri dei metalli del 5° e del 6° gruppo, alcuni si decompongono colla bollizione nell'acido idroclorico concentrato, e svolgono acido idrosolforico; altri non sono decomposti dall'acido idroclorico, ma si disciolgono nell'acido nitrico concentrato e bollente. Le combinazioni dello zolfo col mercurio resistono ai due acidi menzionati, ma si disciolgono facilmente nell'acqua regia. — Semprechè un solfuro si discioglie nell'acqua regia o nell'acido nitrico si forma acido solforico; oltre a ciò sovente una porzione di zolfo si trova isolata, facile a riconoscersi a cagione del suo colore e della sua combustibilità.

3° L'acido idrosolforico gassoso o disciolto nell'acqua, quando viene in contatto di una dissoluzione di *nitrato argentario* o di *acetato piombico*, vi produce un precipitato di solfuro argentario o di solfuro piombico (V. più sopra il § 92. a. ed il § 92. c.). Quando adunque non bastasse il carattere dell'odore per scoprire la presenza dell'acido idrosolforico, potrassi ricorrere a queste reazioni. Quando si tratta di corpi gassosi vi si introduce una listerella di carta impregnata di acetato piombico basico ed umida, la quale pel contatto dell'acido idrosolforico tosto si copre di una pellicola bruna, nera e brillante di solfuro piombico.

4° I solfuri metallici trattati alla fiamma esterna del cannello danno una fiamma azzurra, e tramandano l'odore d'acido solforoso che caratterizza la combustione dello zolfo.

Riepilogo ed osservazioni. Fra gli acidi del primo gruppo i più danno precipitati col nitrato argentario; questi però non si potranno mai confondere colle combinazioni argentiche che

formano gli acidi del secondo gruppo, essendo essi solubili nell'acido nitrico allungato, mentre gli altri vi sono insolubili. — La presenza dell'acido idrosolforico è più o meno di ostacolo alle reazioni che hanno per iscopo la ricerca degli altri acidi del secondo gruppo: quindi è d'uopo eliminarlo prima che si faccia passo a qualunque indagine: per ciò quando l'acido idrosolforico si trova allo stato di libertà conviene scacciarlo col mezzo della bollizione; se esso è combinato ad un alcali conviene eliminarlo coll'addizione di un sale metallico, il quale non precipiti gli altri acidi in una dissoluzione che contenga un acido libero. Gli acidi idriodico ed idrocianico, possono essere riconosciuti (anche in presenza dell'acido idroclorico o dell'acido idrobromico) per le reazioni quanto sensibili altrettanto caratteristiche dell'iodio coll'amido e dell'acido idrocianico coi sali ferroso-ferrici. La ricerca però del cloro e del bromo, quando sono presenti allo stesso tempo il iodio ed il cianogene, diventa alquanto difficile: è perciò d'uopo eliminare questi due corpi prima di passare alla ricerca dei due primi. È facile eliminare il cianogene scaldando a rosso il precipitato ottenuto col nitrato argentario; in tal guisa si decompone il cianuro argentario, mentre il cloruro, il bromuro ed il ioduro restano inalterati. Il iodio può essere separato dal cloro e dal bromo, perciocchè il ioduro argentario è quasi insolubile nell'ammoniaca. Meglio è però precipitare il iodio allo stato di ioduro ramoso: il cloro ed il bromo rimangono nella dissoluzione. Si riconosce poi il bromo misto col cloro trattando le combinazioni di questi due corpi con acido idroclorico e cloruro di calce, ovvero con acqua di cloro, disciogliendo nell'etere il bromo reso libero. Si riconosce il cloro in questo misenglio, per la sua reazione col cromato potassico e l'acido solforico.

3° GRUPPO DEGLI ACIDI INORGANICI.

Acidi che non sono precipitati nè dai sali baritici, nè dai sali argenticci. — Acido nitrico. — Acido clorico:

§ 104.

a. Acido nitrico (NO^5).

1° L'acido nitrico non può ottenersi allo stato anidro. Il suo idrato è un liquido incolore, rosso però quando contiene acido nitroso, fumante all'aria, assai corrosivo, che decompone le sostanze organiche, e colora in giallo quelle che contengono nitrogene.

2° I nitrati neutri sono tutti solubili nell'acqua: sono insolubili soltanto alcuni nitrati basici: un forte calore rosso decompone tutti i nitrati; quelli che hanno per base un alcali danno ossigene e nitrogene, gli altri forniscono ossigene ed acido nitroso od iponitrico.

3° Quando si getta un nitrato sui carboni accesi, e quando si aggiunge carbone od un corpo organico, come carta a cagione d'esempio, ad un nitrato in fusione, ne risulta una deflagrazione: il carbone brucia a favore dell'ossigene dell'acido nitrico, con uno scintillare vivace.

4° Se si mescola un nitrato con cianuro potassico polverizzato, ed il miscuglio si riscalda su d'una lamina di platino, producesi una viva deflagrazione con iscoppio ed ignizione. Con questa reazione si possono scoprire piccolissime quantità di un nitrato.

5° Quando alla dissoluzione di un nitrato si aggiunge $\frac{1}{4}$ del suo volume di acido solforico concentrato, poi al miscuglio raffreddato si aggiunge un cristallo di solfato ferroso, tosto scorgesi che il liquido che circonda il cristallo si colora

in bruno scuro. Ordinariamente questa colorazione sparisce coll'agitazione, sempre essa vien distrutta per l'azione del calore; l'acido nitrico vien decomposto dall'ossido ferroso, i $\frac{3}{5}$ del suo ossigene portansi su l'ossido ferroso e lo convertono in ossido ferrico; l'ossido nitrico che così trovasi isolato, si combina con una parte del sale ferroso non ancora sopraossidata, e forma un composto particolare che comunica all'acqua la tinta bruna nera accennata.

6.^o Quando alla dissoluzione di un nitrato si aggiunge un poco di *acido solforico*, e quindi tanto di *dissoluzione solforica d'indaco* che il liquido rimanga colorato in azzurro chiaro, ed il miscuglio si scalda fino al punto della bollizione, il colore azzurro scompare, perciocchè l'indaco si ossida per l'ossigene dell'acido nitrico che l'acido solforico ha messo in libertà. Il colore del liquido o scompare affatto, o diventa giallognolo. Debbesi avvertire, che alcune altre sostanze, come il cloro libero, operano egualmente la decolorazione dell'indaco.

7.^o Se si mescola un nitrato con *limatura di rame*, ed il miscuglio si pone in un tubo da prova e vi si affonde acido solforico concentrato, la parte vuota del tubo si riempie rapidamente di vapore rosso: l'acido nitrico posto in libertà dall'acido solforico reagisce sul rame, ed ossidandolo produce ossido nitrico, che venendo in contatto dell'aria si converte in acido nitroso. La colorazione si fa più visibile guardando il tubo nel senso della sua lunghezza.

b. Acido clorico (ClO^5).

1.^o L'acido clorico portato al suo massimo grado di concentrazione è un liquido giallo di consistenza oleosa, il cui odore si rassomiglia a quello dell'acido nitrico: esso arrossa il tornasole e tosto lo scolora; allungato con acqua esso è senza colore e senza odore.

2.^o I clorati sono tutti solubili nell'acqua; al calor rosso essi

perdono tutto il loro ossigene, e lasciano per residuo un cloruro metallico.

3° I clorati scaldati con carbone o con un corpo organico detonano, e con più forza che non fanno i nitrati.

4° Quando si scalda un miscuglio di un clorato con *cianuro potassico* su d'una lamina di platino, producesi anche con piccolissime quantità di clorato una violenta detonazione accompagnata da ignizione. Questo sperimento si faccia sempre su quantità minime di clorato.

5° L'acido clorico ossida e decolora l'*indaco* affatto come l'acido nitrico; perciò se si fa un miscuglio della dissoluzione di un clorato con acido solforico ed una dissoluzione d'*indaco*, si osservano gli stessi fenomeni che abbiám detto prodursi in pari circostanze dall'acido nitrico.

6° Se si colora debolmente in azzurro una dissoluzione di un clorato, coll'aggiungervi una piccola quantità di *dissoluzione d'indaco*, e vi si versa quindi con precauzione una dissoluzione di *acido solforoso* nell'acqua, il colore dell'*indaco* scompare. La ragione di questa reazione altrettanto sensibile quanto caratteristica dipende da ciò, che l'acido solforoso prende tutto l'ossigene all'acido clorico, per la qual cosa poni in libertà il cloro, che distrugge il colore dell'*indaco*.

7° Quando si scalda un miscuglio di un clorato con acido idroclorico, i due acidi si decompongono reciprocamente; formasi acqua, acido cloroso, e cloro: questi ultimi si riconoscono facilmente al loro colore verdastro, ed all'odore loro proprio $(2\text{ClH} + \text{ClO}^5) = (\text{ClO}^3 + 2\text{HO} + 2\text{Cl})$.

8° Quando si versa *acido solforico concentrato* su d'un clorato, una metà dell'ossido metallico si converte in solfato; l'altra si cangia in perclorato: si rende in pari tempo libero dell'acido cloroso, che colora in giallo l'acido solforico, e che inoltre si riconosce facilmente al suo odore ed al suo colore verdognolo $(2(\text{KO}, \text{ClO}^5) + 2\text{SO}^3) = (\text{KO}, 2\text{SO}^3 + \text{KO}, \text{ClO}^7 + \text{ClO}^3)$. In

questa ricerca vuolsi evitare l'azione del calore, ed operare su piccole quantità, altrimenti la decomposizione si fa così prontamente che ne nasce un'esplosione.

Riepilogo ed osservazioni. Fra le reazioni che abbiamo indicate per riconoscere l'acido nitrico, quelle che si ottengono per mezzo dell'acido solforico e solfato ferroso, e quella del rame ed acido solforico, forniscono i risultati più sicuri, perciocchè la detonazione col carbone, quella che si ottiene col cianuro potassico, e la decolorazione dell'indaco si producono altresì dai clorati: queste ultime reazioni non debbono perciò considerarsi come importanti, quando siasi già riconosciuto che la sostanza che si esplora non contiene un clorato. La presenza o l'assenza dell'acido clorico si riconosce scaldando a rosso la sostanza stessa e provandola quindi con nitrato argentario.

Quando una sostanza contenente un clorato si sottopone alla calcinazione, ottiensi un cloruro che dà un precipitato di cloruro argentario. Questo saggio è così semplice allora soltanto che la sostanza non contiene verun cloruro: se così non fosse è d'uopo aggiungere alla dissoluzione quanto basta di nitrato argentario per precipitare tutto il cloro, filtrare il liquido, evaporare e sottoporre il residuo alla calcinazione. Rigorosamente parlando, non è d'uopo di prendere questa così lunga via, essendochè le reazioni coll'acido solforico concentrato, coll'indaco, e coll'acido solforoso svelano con certezza la presenza dell'acido clorico.

II. Acidi organici.

1° GRUPPO.

Acidi che in circostanze particolari sono precipitati mediante il cloruro calcico. — Acido ossalico. Acido tartarico. Acido racemico. Acido citrico. Acido malico.

§ 105.

Nissuno di questi acidi si volatilizza senza decomorsi.

a. Acido ossalico.

Le reazioni di quest'acido furono già esposte al § 101. c.

b. Acido tartarico ($C^4H^4O^{10}=\bar{T}$).

1° L'acido tartarico si presenta come una massa cristallina, incolore, inalterabile all'aria, di sapor acido grato, solubile nell'acqua e nell'alcool. Scaldato incomincia per fondere, poi si carbonizza, spandendo un odore particolare affatto caratteristico, simile a quello dello zucchero bruciato. Quest'acido è bibasico (41).

2° Tra i tartrati, quelli che hanno per base un ossido di un metallo alcalino, od uno di quelli del terzo o del quarto gruppo sono solubili nell'acqua. Tutti quelli che sono insolubili nell'acqua si disciolgono nell'acido idroclorico e nell'acido nitrico. I tartrati si decompongono a calor rosso lasciando un residuo carbonoso e spandendo lo stesso odore che caratterizza l'acido tartarico libero.

3° Quando ad una dissoluzione di acido tartarico o di un tartrato si aggiunga una dissoluzione d'ossido ferrico, o d'ossido

(41) Si consulti ciò che abbiám detto nella nota al § 101. L'acido tartarico essendo bibasico, i suoi sali debbono essere di due forme. $C^4H^4O^{10}$, MO , HO ovvero $C^4H^4(O^{10})$, $2MO$: MO indica un ossido qualunque ad un equivalente di ossigene.

manganoso, o di *allumina*, quindi ammoniaca o potassa, non v'ha precipitazione; perciocchè i tartrati doppi formati non sono alterati dagli alcali. L'acido tartarico impedisce altresì la precipitazione di molti altri ossidi per mezzo della potassa.

4° L'acido tartarico libero aggiunto ad una dissoluzione di un *sale potassico*, e meglio è se di *acetato potassico*, vi produce un precipitato poco solubile di bitartrato potassico; la stessa cosa avviene quando alla dissoluzione di un tartrato neutro si aggiunge acetato potassico ed acido acetico libero, od anche bisolfato potassico; è però da avvertire che quest'ultimo sale non si adopri in quantità eccedente il bisogno. Il bitartrato potassico si discioglie negli alcali e negli acidi minerali; l'acido tartarico e l'acido acetico non ne favoriscono la dissoluzione nell'acqua; l'agitazione dei liquidi reagenti favorisce grandemente la sua precipitazione.

5° Il *cloruro calcico* produce nelle dissoluzioni dei tartrati neutri un precipitato bianco di tartrato calcico (2CaO , $\bar{\text{T}}$). Se il liquido in cui ha luogo la reazione contiene un sale ammonico, il precipitato non si manifesta che dopo un intervallo di tempo più o meno lungo. Questo precipitato si discioglie in una dissoluzione di potassa caustica a freddo, e dà un liquido limpido, il quale però venendo portato alla bollizione si intorbida; il tartrato calcico allora precipita e forma un sedimento gelatinoso. Col raffreddamento il liquido diventa nuovamente limpido.

6° L'*acqua di calce* produce nelle dissoluzioni neutre dei tartrati, ed anche nelle dissoluzioni di acido tartarico libero un precipitato bianco, che si ridiscioglie sia nell'acido tartarico, sia nelle dissoluzioni di sale ammoniaco. La formazione di questo precipitato esige che si impieghi tanto di acqua di calce quanto è d'uopo per rendere il liquido alquanto alcalino. — Il tartrato calcico ridisciolto, vuoi nella dissoluzione di sale ammoniaco vuoi nell'acido tartarico, si precipita dopo un certo

tempo e spontaneamente sotto forma di piccoli cristalli, i quali vengono ad aderire alle pareti del vaso.

7° Una dissoluzione di *solfato calcico* aggiunta ad una dissoluzione di acido tartarico, non vi produce verun precipitato; lo stesso reagente aggiunto alla dissoluzione di un tartrato neutro, vi produce un piccolo precipitato, che si forma lentamente.

c. Acido racemico ($C^4H^2O^5=\bar{R}$).

1° L'acido racemico ha la stessa composizione dell'acido tartarico. Se ne distingue però essenzialmente in quanto che esso è un acido *monobasico*, mentre il tartarico è *bibasico*. L'acido racemico cristallizzato contiene due equivalenti d'acqua, e ne perde uno quando si sottopone alla temperatura di $+100^\circ$. Esposto all'aria esso riducesi spontaneamente in polvere, però assai lentamente: coi dissolventi e sotto l'azione del calore esso si comporta come l'acido tartarico.

3° I racemati hanno reazioni analoghe a quelle dei tartrati: molti tra essi si allontanano dai tartrati corrispondenti quanto alla quantità d'acqua combinata che essi contengono, e quanto alla loro forma e solubilità. Come i tartrati essi impediscono la precipitazione dell'ossido manganoso, dell'ossido ferrico, dell'allumina, ecc. per mezzo degli alcali.

3° Il *cloruro calcico* produce nelle dissoluzioni dell'acido racemico, sia libero sia combinato, un precipitato di racemato calcico ($CaO, \bar{R}$) sotto forma di una polvere bianchissima; questo è solubile nel sale ammoniaco; una dissoluzione concentrata di potassa caustica e fredda lo discioglie compiutamente, una dissoluzione allungata non lo discioglie che incompiutamente; la dissoluzione così ottenuta portata alla bollizione s'intorbida e diventa gelatinosa, col raffreddamento essa ritorna alla sua prima trasparenza.

4° L'acqua di calce produce nelle dissoluzioni neutre dei

racemati un precipitato bianco di racemato calcico; lo stesso precipitato vien pure prodotto nelle dissoluzioni di acido racemico libero, purchè si aggiunga tant'acqua di calce che basti a dare al liquido una reazione alcalina. Se non si giunge a questo punto, e si lascia al miscuglio una reazione acida, il precipitato non si manifesta che dopo qualche istante. Il racemato calcico non si discioglie nè nell'acido racemico, nè nell'acido tartarico: quando dopo averlo disciolto nell'acido idroclorico vi si aggiunge ammoniaca in eccedenza, esso si precipita nuovamente, o sul momento o dopo un breve intervallo di tempo.

5° Una dissoluzione di *solfato calcico* aggiunto ad una dissoluzione di acido racemico, non vi produce immediatamente un precipitato, ma sì dopo qualche tempo, 40 o 45 minuti. Questo precipitato di racemato calcico mostrasi immediatamente, tuttavolta che la dissoluzione di solfato calcico si aggiunge ad una dissoluzione di un racemato neutro.

6° Quando si scalda dell'acido racemico cristallizzato, od un racemato, con acido solforico concentrato, il miscuglio si annerisce, e somministra acido solforoso, e gaz ossido carbonico. — La stessa reazione appartiene anche all'acido tartarico.

d. Acido citrico ($C^4H^5O^4 = \overline{Ci}$).

1° L'acido citrico è un acido tribasico, cristallino: i suoi cristalli sono incolori ed inodori, ed hanno un sapore acido forte e grato: secondo le circostanze sotto le quali si formano, essi contengono, oltre i tre equivalenti d'acqua di idratazione, uno od anche due equivalenti di acqua di cristallizzazione: quest'acido non si altera all'aria, e disciogliesi con facilità nell'acqua e nell'alcool; scaldato fortemente esso fonde e si carbonizza allo stesso tempo, e tramanda vapori acidi e soffocanti, il cui odore si distingue di leggeri da quello dell'acido tartarico.

2° I citrati a base alcalina tanto neutri che acidi si disciolgono assai facilmente nell'acqua, come pure si disciolgono i citrati che hanno per base un ossido metallico dotato di proprietà basiche poco decise, siccome l'ossido ferrico. — I citrati si rassomigliano ai tartrati in quanto che impediscono come essi la precipitazione del ferro, del manganese, dell'alumina, ecc. per via degli alcali.

3° Nelle dissoluzioni d'acido citrico, il *cloruro calcico* non produce nissun precipitato nè anche per la bollizione: se si satura l'acido citrico libero mediante la potassa o la soda, l'addizione del cloruro calcico vi determina immediatamente un precipitato di citrato calcico neutro ($3\text{CaO}, \overline{\text{Ci}}$) insolubile nella potassa, ma che si discioglie facilmente nel sale ammoniaco. La dissoluzione contenente un sale ammonico, portata alla bollizione si intorbida, e dà un precipitato di citrato calcico identico a quello che fu poco stante menzionato, bianco e cristallino. — Se ad una dissoluzione di acido citrico si aggiunge cloruro calcico, poi si satura l'acido libero con ammoniaca, non si ottiene a freddo nissun precipitato: se si fa bollire il liquido limpido, il citrato calcico si separa immediatamente, colle proprietà che furono non ha guari indicate.

4° L'*acqua di calce* non produce, nelle dissoluzioni di acido citrico o di un citrato, verun precipitato alla temperatura ordinaria: se si scalda la dissoluzione con un piccolo eccesso di acqua di calce preparata a caldo, ne risulta un precipitato bianco di citrato calcico, che col raffreddamento si ridiscioglie in gran parte.

5° Quando ad una dissoluzione di acido citrico si aggiunge un eccesso di *acetato piombico*, ne risulta un precipitato bianco di citrato piombico ($3\text{PbO}, \overline{\text{Ci}}$), che si ridiscioglie difficilmente nell'ammoniaca, ma disciogliesi prontamente nel citrato ammonico. Quando ad una dissoluzione di acetato piombico

si aggiunge un eccesso di acido citrico, vi si produce tosto un precipitato di citrato piombico, che si ridiscioglie facilmente quando si aggiunga al liquido un eccesso di ammoniaca. Da ciò che fu detto relativamente alla reazione precedente, si comprende che il precipitato prodotto nell'acetato piombico dall'acido citrico in eccesso si ridiscioglie nell'ammoniaca, non perchè esso vi sia assolutamente solubile, ma perchè nella reazione si forma citrato ammonico in cui il citrato piombico si discioglie.

4° Se si scalda fortemente l'acido citrico, od uno dei suoi composti, con *acido solforico concentrato*, ottengono da principio ossido carbonico ed acido carbonico, senza che l'acido solforico appaia annerito: l'annerimento però si manifesta ogni qual volta la bollizione si protragga lungo tempo, nel qual caso si svolge acido solforoso.

e. Acido malico ($C^3H^4O^3=\bar{M}$).

1° L'acido malico è un acido bibasico: esso cristallizza difficilmente in laminette, che sono diliquescenti all'aria e si disciolgono facilmente nell'alcool e nell'acqua. Scaldato a $+200^\circ$ si decompone in acido maleico ($C^3H^2O^6$) ed in acido fumarico (C^4HO^3). Questa reazione è affatto caratteristica. Se questa operazione si fa in un piccolo cucchiaino, si osserva l'acido entrare in effervescenza, e spandere vapori acidi e soffocanti di acido maleico: se si opera in tubo, i vapori di acido maleico vi si condensano e prendono un aspetto cristallino. L'acido fumarico resta come residuo.

2° L'acido malico forma col più delle basi sali solubili nell'acqua. Il malato potassico acido non è molto insolubile nell'acqua. L'acido malico impedisce come l'acido tartarico la precipitazione dell'ossido ferrico, ecc. per mezzo degli alcali.

3° Il *cloruro calcico* non produce nissun precipitato nelle dissoluzioni dell'acido malico, vuoi libero vuoi combinato. Se

però nella dissoluzione di un malato, a cui siasi aggiunto del cloruro calcico, si versa dell'alcool, si determina tosto un precipitato di malato calcico ($2\text{CaO}, \bar{\text{M}}$) sotto forma di polvere bianca.

4° L'acqua di calce non precipita l'acido malico nè libero, nè combinato.

5° L'acetato piombico aggiunto alla dissoluzione d'acido malico o di un malato vi produce un precipitato bianco di malato piombico ($2\text{PbO}, \bar{\text{M}}$). Questo precipitato si distingue per ciò che quando lo si conserva lungo tempo in seno di un liquido che contenga un eccesso di acetato piombico, esso perde la sua apparenza caseosa, e si converte in un aggregato di piccoli agghi brillanti come la madrepora; esso si distingue inoltre perchè fonde ad una temperatura inferiore a quella dell'acqua bollente. Quando adunque si scalda il liquido in cui trovasi il malato piombico, al punto della bollizione il sale trovasi liquido in seno dell'acqua, e prende l'aspetto di una resina fusa.

6° Scaldato con *acido solforico concentrato* l'acido malico diventa nero, e svolge acido solforoso.

Riepilogo ed osservazioni. Tra gli acidi organici che abbiamo qui descritti, l'acido tartarico, e l'acido racemico si caratterizzano chiaramente per la poca solubilità dei loro sali potassici, per la reazione dei loro sali calcici colla dissoluzione potassica, e finalmente per l'odore particolare che essi tramandano quando si carbonizzano. L'acido tartarico si distingue dall'acido racemico particolarmente quando questi due acidi sono combinati colla calce; il tartrato calcico è solubile in un eccesso di acido tartarico, ed è solubile nel cloruro ammonico, proprietà le quali non competono al racemato calcico. Oltre a ciò l'acido racemico si distingue dall'acido tartarico per la sua reazione colla dissoluzione di solfato calcico;

questa reazione avvicina l'acido racemico all'acido ossalico; quando però si tratta di un liquido contenente acidi liberi egli è facile l'evitare questo scambio, osservando che il precipitato che l'acido racemico produce nella dissoluzione di solfato calcico, non è mai così pronto a formarsi come quello che vien prodotto dall'acido ossalico. Gli ossalati d'altronde si distinguono facilmente pel loro modo di comportarsi quando si scaldano con acido solforico. — Il miglior carattere dell'acido citrico, è la sua reazione coll'acqua di calce, e col cloruro calcico e l'ammoniaca: esso si distingue inoltre dagli acidi tartarico e racemico per la poca solubilità nell'ammoniaca di cui gode il citrato piombico lavato. Gli altri reagenti coi quali l'acido citrico produce precipitati, e nei quali esso induce qualche alterazione, quali il cloruro aurico, i sali d'argento o di mercurio ecc., si comportano in modo analogo cogli acidi tartarico e racemico, e non danno perciò caratteri distintivi sui quali si possa stabilire un giudizio sicuro. — L'acido malico sarebbe caratterizzato pel modo di comportarsi del suo sale piombico quando si scalda nell'acqua, se questa proprietà fosse più facilmente apprezzabile, e se la sua manifestazione non venisse impedita dalla presenza di altri acidi. La precipitazione del malato calcico mediante l'alcool non può considerarsi come un carattere distintivo importante dell'acido malico, che quando si sappia con certezza non contenere il liquido verun altro acido il cui sale calcico sia poco solubile nell'acqua, e sia insolubile nell'alcool, come per esempio l'acido solforico, l'acido borico; in ogni caso è d'uopo sottoporre il precipitato ottenuto mediante l'alcool a nuovo esame affine di riconoscerne con certezza la natura. L'acido malico puro si distinguerà facilmente al suo modo di comportarsi quando si scalda in un tubo di vetro; ma questa reazione non può sempre osservarsi con facilità.

2° GRUPPO DEGLI ACIDI ORGANICI.

Acidi i quali non sono mai precipitati dal cloruro calcico, e le cui dissoluzioni neutre sono precipitate da una dissoluzione di cloruro ferrico. — Acido succinico. Acido benzoico.

§ 106.

a. Acido succinico ($C^4H^2O^3=\bar{S}$).

1° È ancora in questione qual sia il grado di basicità dell'acido succinico: Fehling e Cahours lo credono tribasico, Döpping lo annovera tra i monobasici. Questo acido cristallizza in lamelle od anche in prismi solubili facilmente nell'acqua, nell'alcool, nell'etere, il cui sapore è debolmente acido, ed i quali si volatilizzano senza lasciar residuo. L'acido succinico officinale ha odore di olio empireumatico, e lascia dopo la sublimazione un legger residuo carbonoso.

2° I succinati, ad eccezione del succinato ammonico, si decompongono sotto l'influenza del calore; quelli che hanno per base un alcali od una terra alcalina si convertono per la calcinazione in carbonati. I succinati sono per lo più solubili nell'acqua.

3° Il *cloruro ferrico* aggiunto ad una dissoluzione di un succinato alcalino neutro, vi produce un precipitato bruniccio leggermente rosso, voluminoso, di succinato ferrico ($Fe^2O^3, 2\bar{S}$). Questo precipitato si discioglie negli acidi: l'ammoniaca lo decompone producendo un succinato ferrico assai basico e meno voluminoso, combinandosi alla parte maggiore dell'acido succinico, e formando succinato ammonico il quale resta disciolto.

4° L'*acetato piombico* produce coll'acido succinico un precipitato di succinato piombico ($PbO, \bar{S}$) bianco, solubile nell'acido succinico, nella dissoluzione di acetato piombico,

nell'acido nitrico, ed anche solubile nell'acido acetico, quantunque meno che negli altri reagenti menzionati; questo precipitato trattato coll'ammoniaca si converte in un sale basico ($3\text{PbO}, \bar{\text{S}}$).

5° Quando fatto un miscuglio di *alcool*, *ammoniaca* e *cloruro baritico* vi si aggiunge dell'acido succinico libero o combinato, ottiensì un precipitato bianco di succinato baritico ($\text{BaO}, \bar{\text{S}}$).

6° Il *nitrato mercurioso* ed il *nitrato argentario* producono precipitati colle dissoluzioni dei succinati: questi precipitati però non hanno nissuna proprietà caratteristica.

b. Acido benzoico ($\text{C}^{14}\text{H}^5\text{O}^3 = \text{BzO}$) (42).

1° L'acido benzoico è un acido monobasico: allo stato di purezza esso si presenta sotto forma di lamelle o di aghi, ovvero anche come una polvere cristallina. Sotto l'azione del calore esso si volatilizza compiutamente, i suoi vapori irritano in un modo particolare le fauci, ed eccitano la tosse. L'acido benzoico ordinario ha l'odore della resina di benzoino, e dopo l'evaporazione lascia un legger residuo carbonoso. L'acido benzoico si discioglie difficilmente nell'acqua fredda, e disciogliesi assai facilmente nell'acqua bollente e nell'alcool.

2° I benzoati sono quasi tutti solubili nell'acqua, insolubili sono soltanto quelli i quali hanno una base debole, quale l'ossido ferrico. I benzoati solubili hanno un sapore particolare irritante: se alla loro dissoluzione nell'acqua si aggiunge un *acido forte*, l'acido benzoico se ne trova scacciato sotto forma di una polvere bianca brillante, e poco solubile. Allo stesso

(42) La formola BzO è l'espressione di una teoria, secondo la quale l'acido benzoico è una combinazione di un equivalente di ossigeno con un equivalente di un radicale chiamato *benzoile*, la cui composizione sarebbe $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{O}^2$.

modo separasi l'acido benzoico dai suoi sali insolubili, aggiungendo a questi un acido potente, che formi un sale solubile colla base la quale era unita all'acido benzoico.

3° Col *cloruro ferrico* l'acido benzoico si comporta come l'acido succinico; il benzoato ferrico ($\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{BzO}$) è però di un colore più chiaro e più tendente al giallo che il succinato: esso è decomposto dall'ammoniaca.

4° L'*acetato piombico* non precipita nè l'acido benzoico libero, nè il benzoato ammonico; almeno questo precipitato non si fa prontamente: coi benzoati che hanno per base un alcali fisso, esso dà un precipitato bianco e fioccoso.

5° In un miscuglio di *alcool*, *ammoniaca* e *cloruro baritico*, l'acido benzoico libero o combinato con un alcali non produce verun precipitato.

Riepilogo ed osservazioni. L'acido succinico ed il benzoico si distinguono da tutti gli altri per la loro reazione col cloruro ferrico, e per la loro volatilità. Essi si distinguono tra loro pel vario colore dei loro sali ferrici, e principalmente per ciò che l'acido succinico è assai solubile, più che il benzoico che lo è pochissimo, e finalmente per le loro reazioni col cloruro baritico e coll'alcool. Per lo più l'acido succinico non è compiutamente puro, sicchè bene spesso la sua presenza si svela di già per l'odore dell'olio empireumatico che lo accompagna.

Quando questi due acidi si trovano contemporaneamente con altri in una dissoluzione, si potranno riconoscere precipitandoli con cloruro ferrico, scaldando il precipitato con ammoniaca, e filtrando: del liquido così ottenuto e concentrato se ne tratterà una parte con acido idroclorico, ed un'altra con cloruro baritico ed alcool.

5° GRUPPO DEGLI ACIDI ORGANICI.

Acidi i quali in nissuna circostanza non sono precipitati nè dal cloruro calcico, nè dal cloruro ferrico. — Acido acetico. Acido formico.

§ 107.

a. Acido acetico ($C^4H^3O^3 = \bar{A}$).

1° L'acido acetico è un acido monobasico; il suo idrato si presenta sotto forma di cristalli lamellari, trasparenti, i quali a $+17^\circ$ si fondono, e danno un liquido incolore, di un odore penetrante suo proprio, e di un sapore eminentemente acido, che sotto l'influenza del calore si evapora compiutamente, e si converte in vapori irritanti, infiammabili, i quali bruciano con una fiamma azzurra. L'acido acetico si mesce all'acqua ed all'alcool in qualunque proporzione.

2° Gli acetati si decompongono sotto l'influenza del calore; tra i prodotti della decomposizione si trova frequentemente l'acido acetico, sempre l'acetone (43); in questa decomposizione, gli acetati che hanno per base un alcali od una terra alcalina si cangiano in carbonati; quelli che hanno per base un ossido metallico danno per residuo talvolta il metallo ridotto, talvolta un ossido; sempre poi questi residui sono carbonosi. Quasi tutti gli acetati si disciolgono nell'acqua e

(43) L'acetone è un liquido infiammabile, che brucia con fiamma luminosa, di un odore empireumatico, assai leggero (0,7921); bolle a $+55,6$; è solubile nell'acqua, nell'alcool, nell'etere, ma si separa dall'acqua quando vi si aggiunge un sale che ne accresca la densità. La sua formula che si deduce dalle analisi di Dumas e Liebig è C^3H^6O ; esso differisce dall'acido acetico per aver quest'ultimo i componenti di un equivalente di acido carbonico in più: $C^4H^3O + CO_2 = C^3H^6O^3$. La sua produzione si spiega dunque per una specie di combustione che un equivalente di carbonio soffre per l'ossigeno dell'acido acetico stesso: il che è in armonia colle circostanze della sua formazione.

T.

nell'alcool; nell'acqua essi sono per lo più facili a disciogliersi; alcuni soltanto vi si disciolgono a stento.

3° Quando si aggiunge del *cloruro ferrico* all'acido acetico, e si satura l'acido con *ammoniaca*, o quando si mescola un acetato neutro con *cloruro ferrico*, il liquido si colora in rosso scuro dipendente dalla formazione di acetato ferrico. Se a questa dissoluzione si aggiunge ammoniaca, l'ossido ferrico si trova compiutamente precipitato.

4° Gli acetati neutri producono col *nitrato argentario* un precipitato bianco cristallino, poco solubile nell'acqua fredda, di acetato argentario (AgO , $\bar{\text{A}}$). L'acido acetico libero non produce verun precipitato. L'acetato argentario si discioglie facilmente nell'acqua calda; col raffreddamento esso si separa sotto forma di sottili cristalli; l'ammoniaca lo ridiscioglie con facilità; l'acido acetico libero non ne accresce la solubilità.

5° Il *nitrato mercurioso* aggiunto all'acido acetico, e meglio alla dissoluzione di un acetato, vi produce un precipitato di acetato mercurioso (Hg^2O , $\bar{\text{A}}$) bianco, cristallino, poco solubile a freddo nell'acqua e nell'acido acetico, facilmente solubile in un eccesso di reagente, che sotto l'influenza del calore si discioglie facilmente nell'acqua, e si depone pel raffreddamento sotto forma di piccoli cristalli. L'acetato mercurioso è in questa reazione decomposto parzialmente, depone una parte di mercurio che tinge in grigio il precipitato; se a vece di far bollire il precipitato cristallino con acqua si adopera l'acido acetico allungato, si osserva che la proporzione del mercurio isolato diminuisce di assai.

6° Quando si scalda un acetato con acido *solforico debole*, si sprigiona acido acetico, che si riconosce facilmente al suo odore particolare. Se poi si scalda un acetato con presso a poco il suo peso di acido solforico ed alcool, v'ha produzione di etere acetico ($\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$, $\bar{\text{A}}=\text{EO}$, $\bar{\text{A}}$). L'odore carat-

teristico e piacevole di questo composto, che si sviluppa soprattutto coll'agitazione del liquido, non lascia veruna incertezza sulla presenza dell'acido acetico; l'odore soffocante dell'acido libero non è un carattere così sicuro.

7° Quando si distilla un acetato con *acido solforico* allungato, e si lascia il liquido distillato in digestione su l'ossido piombico, una parte di questo si discioglie formando acetato piombico basico, che facilmente si riconosce per la sua reazione alcalina.

b. Acido formico ($C^2HO^3 = FoO^3$) (44).

1° L'acido formico è monobasico: il suo idrato è un liquido incolore, limpido, poco fumante all'aria, di un odore penetrante suo proprio. Esso cristallizza sotto la temperatura del ghiaccio fondente, e si presenta allora in cristalli lamellari: sciogliesi quest'acido in ogni proporzione nell'acqua e nell'alcool; il calore lo volatilizza compiutamente, ed i suoi vapori sono infiammabili, e bruciano con fiamma azzurra.

2° I formiati, come gli acetati corrispondenti, decomposti per l'azione del calore, lasciano per residuo o carbonati od ossidi metallici o metalli ridotti: nello stesso tempo essi danno carbonio, carburi di idrogene, acido carbonico, ed acqua: tutti i formiati si disciolgono nell'acqua; alcuni soltanto sono solubili nell'alcool.

3° Col *cloruro ferrico* l'acido formico produce la stessa reazione che vien prodotta dall'acido acetico.

4° Il *nitrato argentario* non dà nessun precipitato coll'acido formico libero; esso poi dà un precipitato nelle dissoluzioni concentrate dei formiati alcalini. Il precipitato di formiato argentario (AgO, FoO^3) bianco, poco solubile, cristallino,

(44) La formola FoO^3 usata per esprimere l'acido formico, suppone un radicale C^2H detto *formile*, che combinato con 3 equivalenti di ossigene forma l'acido formico.

diventa prontamente scuro perchè se ne separa tosto argento metallico; questa riduzione ha luogo eziandio alla temperatura ordinaria, ma richiede tempo, laddove se vi concorre l'azione del calore essa si fa istantaneamente. V'ha pure riduzione di argento, quando la dissoluzione del formiato è tanto allungata che l'addizione del nitrato argentario non vi produce precipitato, ovvero quando la dissoluzione contiene acido formico libero. L'acido formico che si può considerare siccome una combinazione di ossido carbonico e di acqua, toglie all'ossido argentario l'ossigeno; per la qual cosa si forma acido carbonico che si svolge ed acqua; il metallo trovasi ridotto.

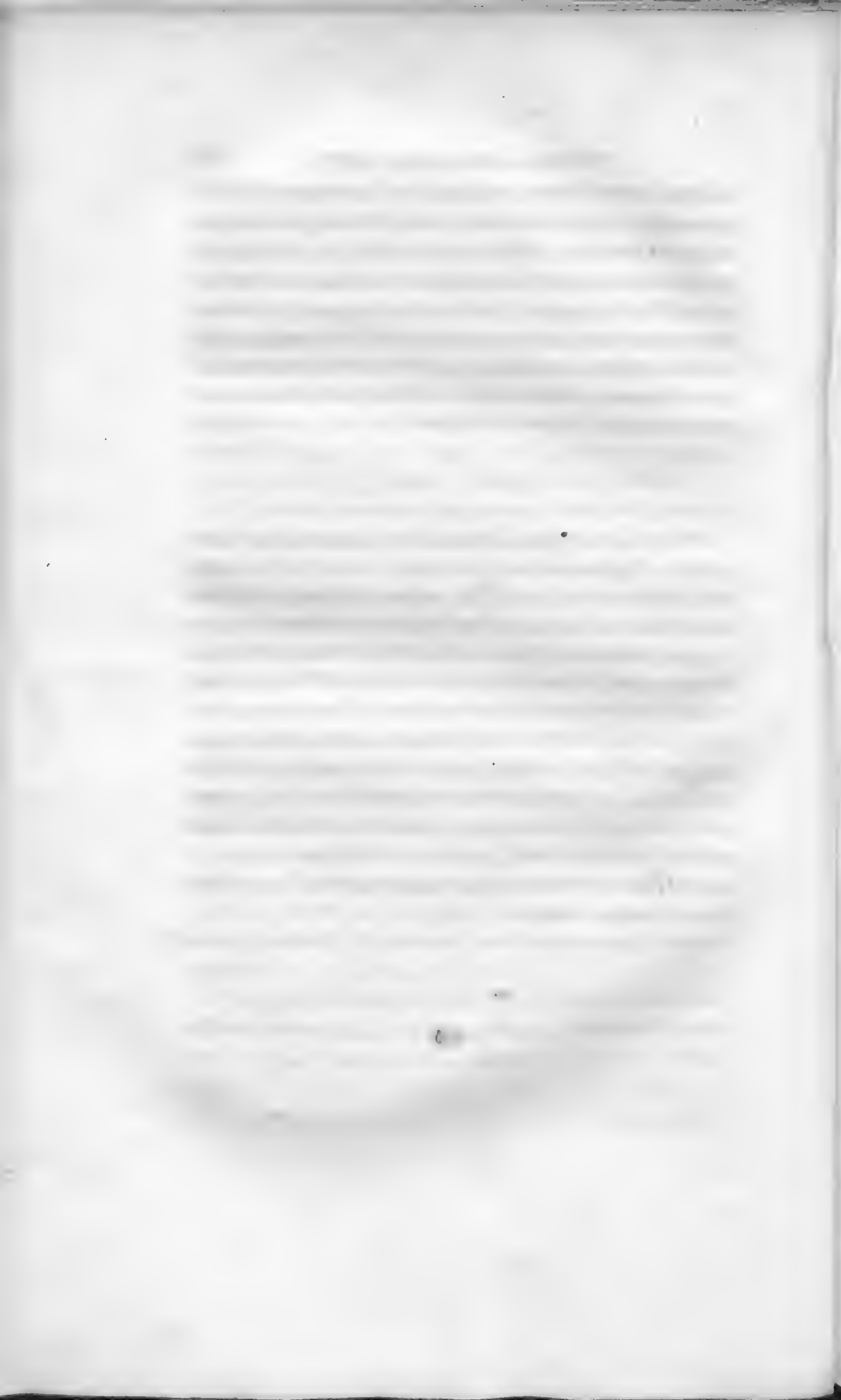
5° Il *nitrato mercurioso* non produce verun precipitato in una dissoluzione d'acido formico; ma nelle dissoluzioni concentrate dei formiati alcalini produce un precipitato bianco di formiato mercurioso (Hg^2O , FoO^3) poco solubile, il quale dopo un breve intervallo di tempo diviene grigio per mercurio metallico che si riduce, e questa riduzione si fa lenta a freddo, prontissima e compiuta sotto l'influenza del calore, mentre in pari tempo si forma acqua ed acido carbonico. Come l'ossido argentario, così l'ossido mercurioso si riduce anche allora che la dissoluzione è così allungata da tener disciolto il formiato mercurioso, come pure quando si tratta di acido formico libero.

6° Quando si scalda dell'acido formico ovvero un formiato alcalino con *cloruro mercurico* alla temperatura di $+60^\circ$ a $+70^\circ$ c., ottiensì un precipitato di cloruro mercurioso; sotto la bollizione, il mercurio trovasi tosto ridotto allo stato metallico.

7° Se si scalda acido formico, od un formiato con *acido solforico concentrato*, l'acido organico si decompone senza che il miscuglio annerisca, e somministra acqua, ed ossido carbonico che puossi riconoscere alla fiamma azzurra con cui esso brucia: l'acido solforico in questa reazione toglie

all'acido formico l'acqua, o la base che è necessaria alla sua permanenza, e fa sì che i suoi atomi si dispongano in acqua ed ossido carbonico ($C^2HO^3 = 2CO + HO$). Se si scalda un formiato con acido solforico allungato, si ottiene colla distillazione dell'acido formico, che è facile a riconoscersi all'odore suo proprio. Se si distilla un miscuglio di un formiato, acido solforico allungato ed alcool, se ne ottiene dell'etere formico, che si riconosce facilmente al suo odore particolare che si approssima assai a quello dell'*arrak*.

Riepilogo ed osservazioni. Essendo che i caratteri degli acidi acetico e formico non sono così distinti come quelli di molti altri acidi, così non si potrà la presenza dell'uno o dell'altro determinare con sicurezza, che quando concorrano tutte le reazioni menzionate. Puossi con qualche certezza riconoscere l'acido acetico al suo odore, od a quello dell'etere acetico, ma più per mezzo della sua reazione coll'ossido piombico; quanto all'acido formico i migliori suoi caratteri sono la sua reazione coll'acido solforico, e coi sali dei metalli nobili. La separazione dell'acido acetico dall'acido formico si ottiene collo scaldare il loro miscuglio con ossido mercurico, o con ossido argentario; l'acido formico si decompone e riduce il metallo, mentre l'acido acetico rimane inalterato, e si combina coll'ossido metallico.



PARTE SECONDA

MODO SISTEMATICO

DI PROCEDERE

NELL'ANALISI QUALITATIVA



GENERALITÀ
SUL MODO DI PROCEDERE
NELL'ANALISI QUALITATIVA

E SOPRA

IL PIANO DELLA PRESENTE SECONDA PARTE.



Chi conosce i reagenti, e come i corpi con essi si comportino, trovasi in grado di poter giudicare sulla composizione di una combinazione semplice, la cui natura già gli si faccia presentire per via di caratteri fisici. Alcune semplici reazioni ci fanno, per cagion d'esempio, conoscere che un corpo che noi all'aspetto giudichiamo essere spato calcare è veramente carbonato calcico, e che quello che ci pare esser gesso si compone realmente di acido solforico e di calce. Le indicate cognizioni sono pure generalmente bastevoli per giudicare se in una sostanza di composizione qualunque trovasi o no un tal corpo determinato, come per esempio, se una polvere bianca contiene cloruro mercurioso o no. Quando però si tratta o di riconoscere la natura chimica di un corpo a noi affatto sconosciuto, o di determinare quali sono le sostanze contenute in un composto, o di dimostrare che oltre alle sostanze rinvenute nissun'altra vi si possa trovare, è d'uopo allora di un'analisi qualitativa compiuta, e che perciò alla conoscenza dei reagenti e dei loro rapporti coi singoli corpi, si congiunga quello di una maniera sistematica di procedere; il che vale a dire, che ci è d'uopo sapere in qual ordine dobbiamo adoperare i dissolventi ed i reagenti generali e particolari per acquistare tosto convincimento sia di tutti i corpi che non

esistono nella materia da investigarsi, sia di tutti quelli che realmente vi esistono. Quando ci manchi un tal modo sistematico di procedere, e quando per giungere più presto allo scopo ci vogliamo dichiarare sciolti da ogni metodo nelle nostre ricerche, allora l'analisi diventa, almeno nelle mani dei principianti, un andare vagando senza consiglio, ed i risultati che si ottengono non sono più conseguenza di una deduzione scientifica, ma di un accidente che può essere talvolta fortunato, talvolta anche malaugurato.

Ogni analisi adunque è d'uopo abbia per base un metodo determinato; il quale però non debb'essere sempre lo stesso, che anzi l'esercizio e la considerazione delle differenti circostanze ci guidano nei diversi casi a scegliere metodi differenti.

Tutti i metodi però vogliono accordarsi in ciò, che i principii sia esistenti, sia supposti esistere nella sostanza da analizzarsi si dividano in alcuni gruppi, e poi questi si suddividano sinchè gradatamente si giunga ai corpi singolarmente considerati. La differenza poi dei metodi consiste in parte nell'ordine in cui vogliono essere impiegati i reagenti, in parte nella loro scelta. Ora però per giungere al punto di potere stabilire il piano di un metodo analitico, è d'uopo dapprima essere in compiuto possesso di un modo di procedere conveniente a tutti ai casi possibili, e che l'esperienza abbia già sanzionato come tale, affinchè in seguito, fattosi esso a noi abituale, noi possiamo per nostro discernimento giudicare in quali casi questa o quella modificazione del metodo generale ci possa condurre più prestamente allo scopo o più facilmente.

Questa seconda parte consiste appunto nella esposizione di un tal metodo generale, adattato a tutti i casi possibili, quanto più puossi semplice e sicuro, e come tale riconosciuto per esperienza; le sostanze semplici e le combinazioni, delle quali

verrà qui fatto discorso, sono le stesse che furono enumerate alla *pagina* 6. Perciocchè il piano di questo modo di procedere debb'essere di tal fatta che si adatti a tutti i casi possibili, ne risulta naturalmente che i corpi dei quali ci proponiamo di parlare vogliono essere supposti in qualunque stato di miscuglio tra loro, sempre però esenti da qualsiasi sostanza organica estranea, perciocchè queste sovente mascherano le reazioni o le modificano in modi svariati. Non è neppur d'uopo di aggiungere che lo stesso modo generale di procedere potrà essere seguito anche in presenza di molte tra le sostanze organiche, quando queste si possano disciogliere nell'acqua in modo da somministrare un liquido incolore e limpido. Come poi debbasi operare quando si tratti di sostanze che diano dissoluzioni di colore intenso, o che siano mucose, ecc. lo si apprende per esperienza; il vincere questa difficoltà debb'essere il problema che il chimico si sforzi di sciogliere in ogni caso particolare. Al § 132. si troveranno d'altronde le regole principali da seguirsi in generale in casi di tal fatta.

Questa seconda parte dell'opera si divide in due sezioni: nella prima si contiene una guida pratica all'analisi ed in essa si addita una via che fedelmente seguita conduce direttamente allo scopo. Vi si troverà forse qualche cosa che a prima vista sembrerà alquanto prolissa; io però sono d'avviso, che una esposizione più breve non sarebbe stata esente da oscurità pei principianti. Io nutro anzi speranza, che l'esperienza proverà, che l'andamento di un'analisi può nullameno esser breve, essendochè ho seguita la norma di separare i fenomeni possibili in altrettanti casi esattamente caratterizzati, sicchè nel seguire il mio scritto, possi risparmiare la lettura dei casi speciali i quali non fanno all'uopo, e por mente soltanto al caso di cui si tratta; al che servono i numeri ai quali rimando il lettore.

Le suddivisioni di questa guida pratica sono: 1° il saggio

esplorativo; 2° la dissoluzione; 3° l'analisi propriamente detta; 4° la ricerca confermativa. La terza suddivisione (l'analisi propriamente detta) si suddivide ancora in 1° analisi delle combinazioni, nelle quali si suppone che non esista che una base ed un acido; 2° analisi di miscugli o combinazioni, nelle quali tutti i corpi, dei quali è discorso nell'opera, possano trovarsi presenti. A riguardo di questa seconda suddivisione si osservi, che se il saggio esplorativo non ha già dimostrato o posto fuori d'ogni dubbio l'assenza d'uno o più gruppi di corpi, non si può trascurare la lettura di alcuno dei paragrafi in cui si accennino i fenomeni che si presentano nel corso dell'analisi, senza pericolo di non riconoscere uno o più corpi tra quelli che realmente esistono nella sostanza che si analizza. Quando in un miscuglio od in una combinazione non si vogliano cercare tutti i componenti, ma solo alcuni tra essi, sarà facile scorgere quali numeri si dovranno consultare.

La seconda sezione contiene una spiegazione del modo di procedere nell'analisi, in cui si riuniscono le basi sulle quali si appoggia la separazione delle sostanze tra loro, e la ricognizione delle medesime; vi sono inoltre molte addizioni al procedimento pratico stesso. Sarebbe ottimo consiglio il prender tosto cognizione di questa sezione, la quale puossi considerare siccome la chiave della precedente.

Come appendice, trovasi un piano, giusta il quale debbono venir disposte l'una dopo l'altra le sostanze, le quali l'alunno debbe analizzare per esercizio: e quindi la dimostrazione del modo con cui è più conveniente di rappresentare i risultati delle ricerche analitiche; e finalmente una tabella in cui sono rappresentate le forme e le combinazioni sotto le quali s'incontrano più frequentemente i corpi indicati alla pagina 6, disposte in ordine secondo le loro solubilità nell'acqua e negli acidi.

Il primo serve di guida all'alunno per giungere presto e con sicurezza al suo scopo, cioè una piena conoscenza dell'analisi qualitativa. — Il modo con cui si espongono i risultati dell'analisi lo ammaestrerà nell'ordinarli in modo da potere sçorgerli tutti con un sol colpo d'occhio. Finalmente la tabella delle solubilità delle varie combinazioni, sarà senza dubbio di utilità a molti i quali non ne hanno ancora una piena cognizione, per istabilire, per cagion d'esempio, in quale stato di combinazione si trovavano gli acidi e le basi che l'analisi ha fatto conoscere esistenti, o quali acidi non possono trovarsi nelle dissoluzioni (nell'acqua e negli acidi) essendo presente tal base o tal altra, ecc.

SEZIONE PRIMA.

MODO DI PROCEDERE NELL'ANALISI.

I. SAGGIO ESPLORATIVO.

§ 108.

Si considerino in primo luogo le qualità esteriori della sostanza da analizzarsi, le quali possono riconoscersi per mezzo dei sensi, cioè il colore, la forma, la durezza, il peso, l'odore, ecc., perciocchè l'esplorazione di tali caratteri può sovente fornire gli elementi a molte deduzioni pratiche. Prima di passar oltre, è d'uopo considerare quanto si possegga della sostanza da analizzarsi, per poter tosto giudicare di quanto se ne possa disporre pel saggio esplorativo. È ottimo consiglio l'assuefarsi per un tal saggio ad una parsimonia non esagerata, anche quando si hanno più libbre della sostanza da esaminarsi.

Debbesi in ogni caso tener per regola, di impiegare solo una parte delle sostanze per esplorarne la composizione, e

conservarne un'altra, fosse anche alquanto più piccola, per ogni caso non previsto, e per le ricerche che debbono servire a conferma dei risultati ottenuti.

A. LA SOSTANZA DA ANALIZZARSI È SOLIDA.

I. Essa non è nè un metallo puro, nè una lega.

1° Se la sostanza è in polvere od in piccoli cristalli, essa è già atta ad essere sottoposta alle ricerche analitiche; se per l'incontro essa è in grossi cristalli od in masse solide, debbesene staccare un pezzo e, se è possibile, ridurlo in polvere sottile.

2° Si scalda un pocolino della polvere in un piccolo cucchiaio di ferro sopra una lampada semplice a spirito di vino; i fenomeni che vi si mostrano, permettono di giungere a conclusioni intorno alla natura della sostanza stessa, le quali alcuna volta sono affatto sicure, altra volta probabili.

a) La sostanza rimane inalterata. Essa non contiene nè sostanza organica, nè sali idratati, nè corpi facilmente fusibili, nè principii volatili.

b) La sostanza fonde facilmente, e dopo la dispersione del vapore acquoso si fa nuovamente solida. Essa si compone di sali i quali contengono acqua di cristallizzazione. Se il residuo solidificato si fonde a calore più elevato, si ricorra alla lettera c.

c) La sostanza fonde senza produzione di vapore acquoso. Alla massa fusa si aggiunga qualche poco di carta: se si osserva una deflagrazione la sostanza contiene acido nitrico, o, ciò che è più raro, qualche clorato.

d) La sostanza si volatilizza totalmente o parzialmente. Nel primo caso non si tratta di combinazioni contenenti basi fisse: nel secondo caso trattasi di un miscuglio di corpi fissi con corpi volatili.

α) Sotto il calore, la sostanza non tramanda odore veruno: in questo caso si deve sospettar soprattutto di combinazioni di ammoniaca, mercurio ed arsenico.

β) Il calore sviluppa tosto un odore; se esso è di acido solforoso, è indizio di zolfo; se il vapore è di colore violaceo ed ha l'odore dell'iodio è segno certo che questo elemento trovasi allo stato di libertà. Colla stessa sicurezza si può riconoscere la presenza dell'acido benzoico libero, e di molte altre sostanze all'odore dei loro vapori.

e) La sostanza è una polvere bianca, e per l'azione del calore diventa gialla. Questo carattere indica che essa è ossido zincico, od ossido piombico, od ossido bismutico. I due ultimi rimangono gialli anche dopo il raffreddamento; l'ossido zincico riprende il suo colore bianco.

f) La sostanza si carbonizza. È segno di materie organiche: se la sostanza trattata cogli acidi non fa effervescenza, ma il residuo che essa lascia dopo l'azione del calore è effervescente cogli acidi, è indizio che essa contiene alcali o terre alcaline combinate con acidi organici. Se sotto l'azione degli acidi si spande un odore cianico, si conchiuderà che la sostanza contiene combinazioni di cianogene.

Oltre a ciò, sotto l'influenza del calore, molte sostanze si gonfiano, quali sono il borace, il solfato alluminico; altre decrepitano, come il cloruro sodico, il cloruro potassico, ecc. Questi caratteri non possono tuttavia guidare che raramente a deduzioni generali e sicure.

3° Si pone una piccola porzione della sostanza in una piccola fossetta scavata su d'un pezzo di carbone, e vi si scalda alla fiamma interna del cannello.

Essendochè molti tra i fenomeni che in questa maniera si producono, furono già riferiti al § 108. 2°, così qui non accenneremo che quelli i quali particolarmente si manifestano sotto questo trattamento.

- a) La sostanza si volatilizza in parte o totalmente. Questo carattere, oltre ai corpi accennati al § 108. 2° d., indica ancora l'ossido antimónico, ed alcuni altri ossidi (V. § 108. 3° d. §.). L'ossido antimónico fonde dapprima poi si disperde in un fumo bianco. Oltre a ciò è da osservarsi, che quando la sostanza che si esplora è acido arsenioso od acido arsenico, si sente un odore agliaceo, il quale rendesi più manifesto quando alla sostanza da esplorarsi si mescoli un poco di soda (carbonato sodico).
- b) Se la sostanza fonde e viene assorbita dal carbone è segno che essa contiene basi alcaline. — Se ne prende allora una piccola porzione, e si fissa su l'occhiello di un filo di platino inumidito, e si espone alla fiamma interna del cannello: la colorazione della fiamma esterna in violaceo indica la potassa: la colorazione in giallo indica la soda, a cui però può essere unita una ragguardevole quantità di potassa, perciocchè un miscuglio dei due alcali colora la fiamma esterna in giallo egualmente che la soda sola.
- c) Se la sostanza, senza cangiare d'aspetto, o dopo essersi fusa nell'acqua di cristallizzazione, lascia sul carbone un residuo bianco infusibile, è segno che essa contiene barita, o stronziana, o calce, o magnesia, od allumina, o zinco, od acido silicico: tra questi corpi, la stronziana, la calce, la magnesia, e lo zinco si distinguono per la luce viva che essi spandono nella fiamma del cannello. La massa così calcinata e bianca si bagna con

una goccia di dissoluzione di cobalto, e si espone nuovamente alla fiamma. Se essa si colora elegantemente in azzurro, la sostanza è allumina; se si colora in rossastro essa è magnesia; se si colora in verde è ossido zincico. L'acido silicico si colora esso pure in azzurro debole, il qual colore però non potrà mai confondersi col colore azzurro fornito dall'allumina. L'acido silicico si distingue inoltre da ciò, che misto con carbonato sodico e sottoposto ad una forte fiamma del cannello si fonde con effervescenza, e somministra un vetro limpido (V. § 102. b.).

d) La sostanza lascia un residuo infusibile di colore differente dal suo: oppure succedere riduzione di un metallo, con o senza incrostazione sul carbone. In questo caso si mescola un poco della sostanza con soda, e si scalda il miscuglio sul carbone alla fiamma riducente.

α) Se dopo aver sostenuta per lungo tempo una buona fiamma si ottiene un globulo metallico, senza che il carbone circostante si copra di incrostazione veruna, è segno che trattasi d'oro, o d'argento, o di stagno, o di rame. — Il platino, il ferro, il cobalto ed il nickel sono essi pure ridotti, ma non forniscono globulo metallico.

β) Se tosto si mostra un'incrostazione sul carbone, sia essa accompagnata o no dalla produzione di un globulo metallico, trattasi di bismuto, o di piombo, o di cadmio, o di antimonio, o di zinco.

aa) Un'incrostazione bianca indica antimonio o zinco: se è prodotta dallo zinco si conserva gialla tanto che essa è calda. Il globulo d'antimonio metallico, anche cessando l'azione della fiamma, spande ancora per lungo tempo un fumo bianco, e raf-

freddandosi si copre per lo più di cristalli di ossido antimonico: esso è inoltre fragile sotto i colpi del martello.

bb) Se l'incrostazione è più o meno colorata in giallo od in bruno, indica bismuto, o piombo, o cadmio; quella che è prodotta dall'ossido cadmico è di colore tendente al giallo ranciato; le incrostazioni di ossido bismutico e di ossido piombico passano col raffreddamento dal colore giallo bruno al giallo chiaro. Il cadmio si volatilizza immediatamente dopo la riduzione. I globuli di piombo si lasciano appiattire dal martello; quelli di bismuto al contrario si rompono.

Essendo che le sostanze che si sottopongono all'analisi possono essere composte di moltissimi corpi, così nell'eseguire i saggi accennati non è possibile ottenere fenomeni i quali ci rappresentino casi isolati e distinti, dovendo essi fenomeni dipendere da più corpi ad un tempo. Se perciò in queste ricerche ci imbattiamo in fenomeni, i quali siano risultanti dalla complicazione di due o più dei fenomeni particolari, si dovranno naturalmente trarre conclusioni che si accordino con essi.

II. La sostanza da esplorarsi è un metallo od una lega.

1° Sulla sostanza da esplorarsi si versa un poce d'acqua acidulata con acido acetico e si scalda il miscuglio.

a) Se svolgesi gaz idrogeno, è segno che trattasi di uno tra i metalli così detti *leggeri* (45). In tal caso le

(45) Chiamansi metalli leggeri i metalli alcalini o terrosi, i quali in fatti sono dotati di una densità minore di quella dell'acqua. È noto che il potassio, il sodio galleggiano sull'acqua. Gli altri metalli diconsi pesanti, a cagione della loro densità maggiore di quella dell'acqua. T.

indagini ulteriori debbono venir dirette alla ricerca degli alcali e delle terre.

- b) Se non si svolge idrogene, si dedurrà non trattarsi di metalli leggeri: perciò nelle indagini ulteriori non sarà più d'uopo andare alla ricerca nè degli alcali, nè delle terre.

2° Preso un frantumetto della sostanza da esplorarsi si scalderà in una piccola infossatura praticata su d'un carbone, dirigendovi sopra la fiamma interna del cannello; e si osserverà se la sostanza si fonde, se il carbone si copre di una incrostazione, se si svolge qualche odore, ecc.

- a) La sostanza rimane inalterata. È segno quasi certo che essa non contiene nè antimonio, nè zinco, nè piombo, nè bismuto, nè cadmio, nè stagno, nè mercurio, nè arsenico; ed è segno probabile che non contiene nè oro, nè argento, nè rame; e che essa contiene platino, o ferro, o manganese, o nickel, o cobalto.

- b) Se la sostanza fonde senza produrre veruna incrostazione sul carbone, e senza spandere verun odore, è segno che essa non contiene nè antimonio, nè zinco, nè piombo, nè bismuto, nè cadmio, nè arsenico, e che essa contiene oro, od argento, o rame, o stagno.

- c) Se la sostanza si fonde producendo un'incrostazione sul carbone, senza che si spanda verun odore, è segno che essa non contiene arsenico, ma che può contenere antimonio, o zinco, o bismuto, o piombo, o cadmio (V. § 108. A. I. 3° d. β.).

- d) Se si svolge un odore agliaceo, è segno della presenza dell'arsenico. Per quanto agli altri fenomeni che si possono osservare oltre l'odore agliaceo, si porrà mente alle cose esposte sotto le lettere a. b. c.

3° Si introduce un pezzetto della sostanza in un tubetto chiuso

ad uno dei capi, e vi si scalda alla fiamma del cannello.

a) Se non si forma nissun deposito sulle pareti interne della parte fredda del tubo, è segno che la sostanza non contiene mercurio.

b) Se si forma un deposito, è segno di mercurio, o cadmio, od arsenico. Il deposito che formasi dal mercurio consiste in numerosi globuli, e non può in conseguenza confondersi col deposito formato dal cadmio, o dall'arsenico.

B. LA SOSTANZA DA ANALIZZARSI È UN LIQUIDO.

1° Se ne evapora una porzioncina in un cucchiaino di platino, od in un piccolo crogiuolo di porcellana, e si osserva soprattutto se vi è qualche sostanza disciolta, e di qual natura è il residuo dell'evaporazione (V. § 108. A.).

2° Si esplora il liquido con la carta tinta col tornasole.

a) La carta azzurra si colora in rosso. Questa reazione può dipendere o da un acido libero, o da un sale acido, od anche da un sale metallico disciolto nell'acqua. Per distinguere l'uno di questi due casi dall'altro, si versa un poco del liquido in un vetro d'orologio, e con un tubetto di vetro bagnato in una dissoluzione allungata di carbonato potassico vi si aggiunge una gocciolina di questa dissoluzione. Se il liquido rimane limpido, o se il precipitato appena formatosi si discioglie coll'agitazione, trattasi o di un acido libero o di un sale acido; se il precipitato non si discioglie, si tratta di un sale metallico, almeno nel maggior numero dei casi. Non è d'uopo avvertire, che quando si incontra un acido libero, od un sale acido, debbasi conchiudere tosto che trattasi d'un corpo, il quale non trovasi soltanto tenuto dall'acqua per via di dissoluzione semplice, ma che esso, insolubile per sua natura nell'acqua, è solubile in un acido.

- b) La carta rossa si colora in azzurro. È segno di un alcali libero, o di un carbonato alcalino, o d'una terra alcalina libera, o d'un solfuro alcalino, oppure di uno tra quei sali i quali posseggono la reazione degli alcali. Quando il liquido contiene un alcali libero, esso può tener in dissoluzione un altro corpo, il quale può essere solubile per sè, od anche insolubile nell'acqua: si vedrà al § 117. I. 2° in qual modo si possa riconoscere tal caso, ed in qual modo si debbano condurre le ricerche allorchè trattasi di una dissoluzione alcalina.
- 3° Si esplora il sapore e l'odore del liquido, affine di riconoscere la natura del dissolvente, se esso cioè è acqua, od alcool, od etere, ecc.; e se i sensi non danno un risultato sicuro, si procede alla distillazione. Quando si trova che il dissolvente non è acqua, si evapora la dissoluzione fino a siccità, e si esplora il residuo giusta i precetti esposti al § 108. A.
- 4° Quando il dissolvente è l'acqua, e la dissoluzione possiede una reazione acida, se ne prende una piccola porzione e si allunga con molt'acqua: se essa in tal modo si intorbida è segno che contiene antimonio, bismuto, o stagno. Se coll'aggiunta dell'acido tartarico il precipitato scompare, si ha fondamento per credere che trattasi di antimonio. Se il precipitato non si discioglie nell'acido tartarico, ma si ridiscioglie nell'acido acetico, si conchiuderà che la dissoluzione contiene bismuto. Dopo queste ricerche si riprende il liquido di cui si ha in mente di eseguire l'analisi, e secondo che i saggi precedenti avranno indicato essere esso di natura semplice o complicata, si procederà ad ulteriori indagini secondo i precetti che verranno esposti al § 110. od al § 117.

II. DISSOLUZIONE DEI CORPI : DISTINZIONE DEI MEDESIMI
IN CONSEGUENZA DEL LORO MODO DI COMPORTARSI
CON ALCUNI DISSOLVENTI.

§ 109.

I dissolventi dei quali noi ci serviamo per distinguere i corpi semplici o le loro combinazioni, o per separarli gli uni dagli altri quando essi si trovano in istato di mescolanza, sono l'acqua, l'acido idroclorico, ed in alcuni casi particolari l'acido nitrico. Quindi risulta che i corpi, secondo il modo loro di comportarsi con questi dissolventi, si possono distinguere in tre classi:

1^a Classe. Corpi solubili nell'acqua.

2^a Classe. Corpi insolubili, o poco solubili nell'acqua, e solubili nell'acido idroclorico, o nell'acido nitrico.

3^a Classe. Corpi insolubili, o difficilmente solubili nell'acqua, nell'acido idroclorico, o nell'acido nitrico.

Quanto alle leghe metalliche, verrà al § 109. B. proposto un metodo tutto particolare, essendo che tali corpi debbono venir disciolti in un modo diverso da quello che è conveniente per gli altri.

Per operare la dissoluzione o la separazione dei corpi tra loro, si procede nel modo seguente.

A. LA SOSTANZA NON È NÈ UN METALLO, NÈ UNA LEGA.

4^o Si prendono 15 o 20 grani in circa della sostanza ridotta in polvere, si introduce in un tubo da prova, e dopo avervi aggiunto 10 o 12 volte il loro peso d'acqua distillata, si scaldano fino alla bollizione sulla fiamma d'una lampada a spirito.

- a) La sostanza si discioglie compiutamente. In questo caso essa deve porsi nella prima classe, e se ne cercheranno le reazioni che furono indicate al § 108.
- B. 2°.* — La dissoluzione si sottometterà ad ulteriori ricerche, secondo che si ha ragione di supporre una o più basi, od uno o più acidi, seguendo le norme che saranno date al § 110. od al § 117.
- b) Dopo una bollizione anche lungamente protratta, rimane un residuo insolubile. Si lascia che la parte insolubile vada a fondo, e si separa il liquido colla filtrazione, avendo avvertenza che la parte non disciolta resti per quanto è possibile nel tubo da prova. Allora si evaporano alcune gocce del liquido limpido su d'una lamina di platino ben pulita. Se non rimane verun residuo, si conchiuderà che la sostanza era insolubile, e si procederà ad ulteriori ricerche secondo ciò che verrà esposto al § 109. 2°. Se l'evaporazione lascia un residuo, la sostanza era almeno in parte solubile: allora si versa nuovamente acqua sul residuo non disciolto, e si porta il miscuglio nuovamente alla bollizione, e dopo filtrazione, si unisce la nuova dissoluzione alla prima. Questo liquido poi, secondo i casi, si sottopone ad ulteriori ricerche seguendo i precetti che verranno esposti al § 110. od al § 117. — Quanto al residuo insolubile, si laverà nuovamente con acqua, e si sottometterà a nuovi saggi, come verrà detto al § 109. 2°.
- 2° Sul residuo insolubile e bollito nell'acqua si versa alquanto acido idroclorico allungato con acqua: se esso non si discioglie immediatamente, si scalda il miscuglio. Se neanche sotto la bollizione la dissoluzione non si fa compiutamente, si decanta il liquido e si versa sul residuo alquanto acido idroclorico concentrato, e si fa bollire con esso.

Durante queste operazioni è d'uopo osservare i seguenti

fenomeni: α L'effervescenza, la quale indica svolgimento di acido carbonico, o di solfido idrico (V. § 111. 2°). — β Lo svolgimento di cloro, il quale è indizio di sopraossido manganico, o di qualche cromato. — γ Lo svolgimento di odore prussico, il quale è segno di qualche cianuro insolubile: perciocchè questi ultimi possono essere più convenientemente decomposti in modo diverso da quello ora accennato, ne sarà fatta speciale menzione al § 131.

- a) La sostanza si discioglie compiutamente nell'acido idroclorico. Essa appartiene alla seconda classe. Per ulteriori ricerche si seguiranno, secondo le circostanze, i precetti che si troveranno al § 113. ovvero al § 117. II.

Al caso ora contemplato, di una compiuta dissoluzione nell'acido idroclorico, si riferirà pur anche quello in cui durante la dissoluzione si separa dello zolfo, il quale quantunque insolubile sarà facile a riconoscersi al suo colore, ed al suo peso specifico.

- b) La dissoluzione lascia un residuo. In tal caso, si pone in disparte il tubo in cui si è cercato di operare la dissoluzione col mezzo dell'acido idroclorico, e presa un'altra porzione della sostanza da analizzarsi si fa bollire con acido nitrico, aggiungendovi quindi acqua distillata.

α) *La dissoluzione si opera compiutamente, ovvero non rimane che zolfo separato come residuo insolubile.* La sostanza appartiene allora alla seconda classe: scegliesi pertanto la dissoluzione così fatta per procedere alla ricerca delle basi, nella quale a seconda delle circostanze si seguiranno le norme che si troveranno al § 113. od al § 117. III.

β) *Dopo la bollizione nell'acido nitrico rimane un residuo.* Si distingueranno i due casi seguenti:

aa) Si ha argomento per credere che la sostanza non contiene che una base ed un acido. Se ne prende allora una porzione, e vi si aggiunge dell'acqua regia, con cui quindi si scalda.

αα) *La dissoluzione si fa compiuta.* Si procederà ad ulteriori ricerche giusta il § 113.

ββ) *Non succede dissoluzione.* Si procederà a norma del § 116.

bb) Si ha fondamento per credere che la sostanza è un composto od un miscuglio di molti corpi. Per la ricerca delle basi si adoprerà la dissoluzione idroclorica che a tal fine si avrà conservata (V. § 109. A. 2° b.). Perciò si scalda essa nuovamente col residuo insolubile (il quale si debbe poi sottoporre alle ricerche che si accenneranno al § 109. 3°), e si porta alla bollizione, quindi si filtra ancor calda in un altro tubo da prova, che contenga un poco d'acqua: al residuo si aggiunge poca acqua, che scaldata quindi alla bollizione si filtra e si raccoglie colla dissoluzione idroclorica.

αα.) *Il liquido filtrato diviene torbido e lattiginoso.* È segno di antimonio o di bismuto; se vi si forma un deposito cristallino, è segno che vi si trova del piombo. — Si riscalda nuovamente il liquido, e se è d'uopo vi si aggiunge un poco di acido idroclorico, finchè si ottenga una dissoluzione limpida, colla quale si procederà a nuove ricerche, come verrà detto al § 117. II.

ββ) *Il liquido filtrato rimane limpido.* Se ne evaporano alcune gocce per riconoscere se veramente l'acido idroclorico ha disciolta una parte della sostanza. Se si ottiene così un residuo, si

procede a nuove ricerche col liquido stesso, seguendo le norme indicate al § 117. II.

3° Se l'acido idroclorico concentrato e bollente ha lasciato un residuo, lo si lava con acqua, e si procede a nuove ricerche come verrà detto al § 130.

B. LA SOSTANZA DA ANALIZZARSI È UN METALLO OD UNA LEGA.

Tra le classificazioni dei metalli, la più conveniente è quella che si fonda sul loro modo di comportarsi coll'acido nitrico.

I. Metalli che non sono intaccati dall'acido nitrico. Oro. Platino.

II. Metalli i quali sono ossidati dall'acido nitrico, ma i cui ossidi non si disciolgono in un eccesso dell'acido medesimo. Antimonio. Stagno.

III. Metalli i quali vengono ossidati dall'acido nitrico, i cui ossidi si convertono in nitrati e come tali si disciolgono nell'acido impiegato in eccedenza: a questa categoria appartengono tutti i metalli che non sono compresi nelle due precedenti.

Si prende una porzione della sostanza, vi si versa sopra dell'acido nitrico della densità di 1,25 e si scalda il miscuglio.

1° Succede una dissoluzione compiuta, ovvero questa si ottiene coll'addizione di un poco d'acqua. È segno che la sostanza non contiene (nè platino), nè oro, nè antimonio, nè stagno. — Ad una porzione limpida della dissoluzione si aggiunge molt'acqua.

a) *Essa rimane limpida.* Vi si aggiunge poco acido idroclorico: se vi si produce un precipitato bianco, che non si ridiscoglie nel liquido stesso mediante la bollizione, e che lavato con acqua si discioglie compiutamente nell'ammoniaca, è segno che la sostanza contiene

argento. Allora con una porzione della dissoluzione nitrica si procederà ad ulteriori ricerche secondo le norme del § 118.

- b) *La dissoluzione diventa torbida.* Sarà indizio della presenza del bismuto: si filtrerà il liquido, e si cercherà se esso contiene argento, seguendo in ciò i precetti dati alla precedente lettera a. Poscia si sottopone la dissoluzione nitrica alle ricerche ulteriori, come verrà detto al § 118.

2° L'acido nitrico lascia un residuo insolubile.

- a) *Il residuo è metallico.* Si filtra il liquido, e dopo averlo esplorato per riconoscere se esso ha realmente disciolta una parte della sostanza, si procede con esso alle ricerche che furono indicate al § 109. B. 1°. Quanto al residuo insolubile nell'acido nitrico, si lava con acqua distillata per toglierne compiutamente ogni traccia dei metalli disciolti nell'acido nitrico, poi si tratta con acqua regia; ad una porzione della dissoluzione si aggiunge del cloruro potassico, e ad un'altra del solfato ferroso: se si ottiene un precipitato giallo col cloruro potassico, sarà segno della presenza del platino: se il solfato ferroso produce un precipitato nero, si conchiuderà che il metallo non disciolto dall'acido nitrico contiene dell'oro.

- b) *Il residuo è bianco e polverulento.* Esso è indizio di antimonio o di stagno. Si filtra il liquido, e secondo ciò che fu detto al § 109. B. 1°, si cerca se esso ha disciolto una parte della sostanza metallica. Si lava quindi accuratamente il residuo con acqua, e si fa bollire con una dissoluzione satura di bitartrato potassico o di acido tartarico.

- α) Si ottiene una dissoluzione compiuta. Si conchiuderà che il residuo non contiene che ossido antimo-

nico, e per conferma si esplorerà la dissoluzione ottenuta col mezzo dell'acqua idrosolforata.

- §) Anche dopo la bollizione ripetuta con acido tartarico o col bitartrato potassico rimane un residuo insolubile bianco. Egli è probabile che esso sia stagno. Si filtra il liquido, e si esplora con acqua idrosolforata: se si ottiene un precipitato giallo ranciato, si conchiuderà che il residuo insolubile nell'acido nitrico conteneva antimonio; quanto al residuo che non si è disciolto nell'acido tartarico o nel bitartrato potassico, è d'uopo convincersi che esso è realmente di ossido stannico mescolandolo con cianuro potassico e con soda e riducendo lo stagno alla fiamma del cannello (V. § 97. c. 7°).

III. ANALISI PROPRIAMENTE DETTA.

Combinazioni nelle quali si suppone solo una base ed un acido, od un metallo ed un metalloide.

A. SOSTANZE SOLUBILI NELL'ACQUA.

Ricerca della base ().*

§ 110.

- 1° Ad una piccola porzione della dissoluzione acquosa si aggiunge un poco di acido idroclorico.
- a) Non si ottiene verun precipitato. È segno certo che la sostanza non contiene nè argento, nè ossido mercurioso, ed è segno probabile che essa non contiene piombo. In tal caso si proceda tosto alle ricerche ulteriori indicate al § 110. 2°.

(*) Nella ricerca delle basi comprendiamo altresì quella degli acidi dell'arsenico, perciocchè vi siamo naturalmente condotti.

b) L'acido idroclorico produce un precipitato.

Il liquido che tiene sospeso il precipitato si divide in due porzioni: all'una di essa si aggiunge un eccesso di ammoniaca.

α) *Scompare il precipitato, ed il liquido rimane limpido.*

Il precipitato prodotto dall'acido idroclorico era cloruro argentario. A conferma di ciò, si prende una porzione della dissoluzione acquosa della sostanza, e si esplora col cromato potassico e col solfido idrico (V. il § 93. a. 3°, ed il § 99. b. 6°).

β) *Il precipitato diviene nero.* Il precipitato prodotto dall'acido idroclorico era di cloruro mercurioso, che fu per l'ammoniaca convertito in ossido. A questo carattere si riconosce che la sostanza conteneva ossido mercurioso, ed a conferma di questa conclusione, si esplorerà la dissoluzione acquosa mediante il cloruro stannoso, ed il rame metallico (V. § 93. b.).

γ) *Il precipitato non viene alterato dall'ammoniaca.* È segno che il precipitato prodotto dall'acido idroclorico è cloruro piombico, il quale non è nè disciolto, nè decomposto dall'ammoniaca: si conchiuderà dunque che la sostanza contiene piombo. Si confermerà questa conclusione, aggiungendo molt'acqua alla seconda metà del liquido tenente in sospensione il precipitato che fu posta in disparte, e scaldando: se il precipitato non è che di cloruro piombico, debbe disciogliersi tosto. Ad ulteriore conferma, si tratterà una porzione della dissoluzione acquosa della sostanza con acido solforico debole (V. § 93. c.).

2° Alla dissoluzione acquosa, acidulata con acido idroclorico, si aggiunge dell'acqua idrosolforata finchè essa, anche dopo l'agitazione continuata per qualche tempo, tramandi ancora fortemente l'odore del solfido idrico, e poi si scalda.

a) Il liquido rimane limpido: esso non contiene nè piombo, nè bismuto, nè rame, nè cadmio, nè mercurio, nè oro, nè platino, nè stagno, nè antimonio, nè arsenico, nè ossido ferrico. Si proceda allora alle ricerche indicate al n° 3°.

b) Si produce un precipitato.

α) Il precipitato è bianco. Esso è prodotto da separazione di zolfo, ed indica la presenza dell'ossido ferrico nella dissoluzione (V. § 94. f.). Essendo però che la separazione dello zolfo può dipendere dalla reazione di altre sostanze, è conveniente convincersi in ogni caso della presenza dell'ossido ferrico col mezzo dell'ammoniaca e del cianuro ferroso-potassico, sottoponendo a questi reattivi la dissoluzione non ancora acidulata di acido idroclorico (V. § 94. f.).

β) Il precipitato è giallo. Esso può essere di solfuro cadmico, di solfuro arsenioso od arsenico, e di solfuro stannico, ed è segno di cadmio, o d'arsenico, o di stagno. Per distinguere questi casi l'uno dall'altro si prende una porzione del liquido contenente il precipitato, e vi si aggiunge dell'ammoniaca in eccedenza.

aa) *Il precipitato non si dilegua.* Questo carattere indica il cadmio, essendo il solfuro cadmico insolubile nell'ammoniaca. Si confermerà questa conclusione trattando la sostanza da analizzarsi al cannello (V. § 94. d.).

bb) *Il precipitato si dilegua.* Questo carattere indica stagno od arsenico. Ad una porzione della dissoluzione della sostanza da esplorarsi si aggiunge ammoniaca.

αα) *Si produce un precipitato bianco.* È segno di ossido stannico. A conferma di ciò si tratterà il precipitato con cianuro potassico e soda al

cannello affine di ridurre il metallo (V. § 97. c.).

ββ) *L'ammoniaca non produce verun precipitato.* È segno di arsenico. Si confermerà la presenza di questo metallo col trattare la sostanza, od il precipitato cagionato dal solfido idrico, col mezzo del cianuro potassico e della soda, od in altro modo, affine di ottenere uno specchio metallico; e col sottoporre la sostanza mescolata con soda alla fiamma interna del cannello (V. § 97. d.).

γ) Il precipitato è giallo ranciato. Esso è di solfuro antimonico, ed indica ossido antimonico. Si conferma questa deduzione col ridurre questo metallo alla fiamma del cannello (V. § 97. a.).

δ) Il precipitato è bruno. Esso è di solfuro stannoso, ed indica l'ossido stannoso. Per conferma prendesi una porzione della dissoluzione della sostanza, e si esplora con una dissoluzione di cloruro mercurico; un'altra porzione si esplora con una dissoluzione d'oro (V. § 97. b.).

ε) Il precipitato è nero. In tal caso esso può essere di solfuro piombico, ramico, bismutico, aurico, platinico o mercurico. Per riconoscere questi diversi casi, si sottopone la dissoluzione della sostanza alle ricerche seguenti.

aa) Ad una porzione della dissoluzione si aggiunge un poco di acido solforico debole: se vi si produce un precipitato bianco, è indizio di piombo. Si conferma questa conclusione col mezzo del cromato potassico (V. § 93. c.).

bb) Ad un'altra porzione di dissoluzione si aggiunge ammoniaca in eccedenza: se nasce un precipitato azzurro, che si discioglie in un eccesso di ammoniaca, e dà un liquido colorito in azzurro celeste,

è segno che la sostanza contiene rame. Si confermerà la presenza di questo metallo col mezzo del cianuro ferroso-potassico (V. § 94. b.).

cc) Ad una porzione della sostanza disciolta si aggiunge della potassa caustica. Un precipitato giallo indica ossido mercurico. A conferma si ricorrerà alle reazioni del cloruro stannoso e del rame metallico (V. § 94. a.).

La presenza dell'ossido mercurico si fa già conoscere per questo carattere, che cioè l'acqua idro-solforata vi produce un precipitato, il quale non si mostra nero dal principio, ma passa a questo colore quando si adopera un eccesso di reagente, colorandosi successivamente in bianco, in giallo, ed in ranciato (V. § 94. a. 3°).

dd) Una porzione della dissoluzione si evapora in un erogiuolo di porcellana quasi fino a siccità; il residuo si versa in un tubo da prova riempito fino a metà d'acqua distillata. Se vi si produce un intorbidamento lattiginoso esso dipende da un sale basico di bismuto, ed è argomento della presenza di questo metallo. A conferma di ciò si passerà all'esplorazione mediante il cannello (V. § 94. c.).

ee) Ad una porzione della dissoluzione si aggiunge una dissoluzione di solfato ferroso: se questo reagente vi produce un precipitato sottile, nero, d'oro metallico, si riconoscerà la presenza di questo metallo. Si confermerà questa conclusione col cimentare il precipitato alla fiamma del cannello, o col trattare la dissoluzione della sostanza col cloruro stannoso (V. § 96. a.).

ff) Ad una piccola porzione della dissoluzione si aggiunge cloruro potassico. Quando si osservi pro-

dursi un precipitato giallo cristallino, si conchiuderà trattarsi di una sostanza contenente platino, il che si confermerà collo scaldare a calor rosso il precipitato (V. § 96. b.).

3° Ad una porzione della dissoluzione della sostanza si aggiunge sale ammoniaco, quindi ammoniaca finchè si abbia una reazione alcalina, e finalmente solfuro ammonico, sia che l'ammoniaca abbia prodotto un precipitato, sia che non ne abbia prodotto veruno.

a) Non si ottiene verun precipitato. È segno che la sostanza non contiene nè ferro, nè cobalto, nè nickel, nè manganese, nè zinco, nè cromo, nè allumina. Si proceda tosto alle reazioni indicate al § 110. 4°.

b) Si ottiene un precipitato.

α) *Il precipitato è nero.* È segno di ossido di ferro, di nickel, o di cobalto. Allora si prende una parte della dissoluzione della sostanza e vi si aggiunge un poco di potassa caustica.

aa) Si produce un precipitato bianco verdastro sporco, il quale col contatto dell'aria passa prontamente al rosso bruno. È segno di ossido ferroso. Si conferma la presenza di quest'ossido nella dissoluzione col mezzo del cianuro ferrico-potassico (V. § 91. e.).

bb) Si ottiene un precipitato verdastro chiaro, il cui colore non si cangia. Si conchiuderà della presenza del nickel. Si confermerà la presenza di questo metallo col mezzo dell'ammoniaca, e coll'aggiungere della potassa alla dissoluzione ammoniacale (V. § 91. c.).

cc) Si ottiene un precipitato di colore azzurro celeste, che colla bollizione perde il suo colore e prende

una tinta oscura. Sarà segno di cobalto. Si confermerà questa conclusione colla prova al cannello (V. § 91. d.).

β) *Il precipitato non è nero.*

aa) Se il precipitato si presenta con un colore schietto incarnato, esso è di solfuro manganoso, ed è indizio di ossido manganoso. Con l'addizione della potassa alla dissoluzione della sostanza da analizzarsi, ovvero col trattare una porzione di questa alla fiamma del cannello si confermerà la presenza dell'ossido manganoso (V. § 91. b.).

bb) Se il precipitato è di colore verde azzurro, esso è di idrato di ossido cromatico. Si conferma la presenza di quest'ossido col trattare una porzione della dissoluzione della sostanza con potassa, e col saggio al cannello (V. § 90. b.).

cc) Se il precipitato è bianco, può essere di idrato di allumina, ovvero di solfuro zincico, e perciò indizio di allumina o di ossido zincico. Per distinguere l'uno dall'altro questi due corpi si aggiunge ad una porzione della dissoluzione della sostanza, a gocce a gocce, una dissoluzione di potassa, finchè il precipitato dapprima formatosi sia ridiscioltto.

αα) Ad una porzione di questa dissoluzione potassica si aggiunge dell'acqua idrosolforata; se in questo sperimento si produce un precipitato bianco è argomento della presenza dello zinco. Si confermerà questa conclusione trattando la sostanza al cannello con la dissoluzione di cobalto (V. § 91. a.).

ββ) Ad un'altra porzione della dissoluzione potassica si aggiunge del cloruro ammonico; un precipitato bianco è indizio di allumina. La pre-

senza di questa si confermerà trattando la sostanza con dissoluzione di cobalto alla fiamma del cannello (V. § 90. a.).

Osservazione al § 110. 3° β.

Essendo che piccolissime proporzioni di materie estranee possono cangiare i colori dei precipitati che abbiamo descritti al § 110. 3° β., sicchè essi perdano il loro valore siccome segni dei metalli ai quali essi si riferiscono, così quando si abbia sospetto di impurità si potrà prendere quest'altra via per giungere a riconoscere il manganese, il cromo, lo zinco, e l'allumina.

Ad una porzione della dissoluzione della sostanza si aggiunge potassa in eccedenza.

aa) Si produce un precipitato biancastro, il quale non si ridiscioglie in un'eccedenza di reagente, e che si colora tosto in bruno nero pel contatto dell'aria. È indizio di manganese, la cui presenza si confermerà col mezzo del cannello (V. § 91. b.).

bb) Si produce un precipitato solubile in eccedenza di reagente. È indizio di allumina, di cromo, o di zinco.

αα) Ad una porzione della dissoluzione potassica si aggiunge acqua idrosolforata. Un precipitato bianco indica la presenza dello zinco.

ββ) Se la dissoluzione della sostanza è verdastra, e se appare puranche verde la dissoluzione potassica, e se il precipitato prodotto dalla potassa è solubile in questo reagente, e di colore azzurrognolo, si conchiuderà che la sostanza contiene ossido cromatico. Si confermerà la presenza di quest'ossido col far bollire la dissolu-

zione operata a favore della potassa caustica, e col mezzo del cannello (V. § 90. b.).

γγ) Alla dissoluzione potassica si aggiunge cloruro ammonico. Un precipitato bianco è segno dell'allumina, la cui presenza si confermerà colla dissoluzione di cobalto alla fiamma del cannello (V. § 90. a.).

4° Ad una porzione della dissoluzione della sostanza nell'acqua si aggiunge cloruro ammonico e carbonato ammonico, a cui siasi aggiunto alquanto di ammoniaca caustica, e si scalda il miscuglio.

- a) Non si ottiene verun precipitato. È segno che la sostanza non contiene nè barita, nè stronziana, nè calce. Si procede alle ulteriori ricerche indicate al § 110. 5°.
- b) Si ottiene un precipitato. Questo indica la presenza della barita, o della stronziana, o della calce.

Ad una porzione della sostanza disciolta nell'acqua si aggiunge una dissoluzione di solfato calcico, e si scalda il miscuglio.

- α)* Se anche dopo una reazione di 5 o 10 minuti non si ottiene verun precipitato, si argomenterà che la sostanza contiene calce, la cui presenza si confermerà mediante l'acido ossalico (V. § 89. c.).
- β)* Se da principio il liquido non s'intorbidia, ma col tempo vi si forma un precipitato, è segno della presenza della stronziana. Per confermare la presenza di questa base si ricorra al carattere tratto dalla colorazione della fiamma dell'alcool (V. § 89. b.).
- γ)* L'addizione della dissoluzione di solfato calcico produce tosto un precipitato. È segno della barita, la cui presenza si confermerà col mezzo dell'acido idrofluosilicico (V. § 89. a.).

5° Alla porzione della dissoluzione, in cui l'addizione del cloruro ammonico, quindi del carbonato ammonico non produsse verun precipitato (n° 4°), si aggiunge alquanto di fosfato sodico.

a) Non si produce verun precipitato anche col mezzo dell'agitazione. È segno che non v'ha magnesia, e si procede tosto al § 110. 6°.

b) Si produce un precipitato cristallino. È segno della presenza della magnesia.

6° Si evapora una goccia della dissoluzione della sostanza sulla lamina di platino, e vi si scalda a calor rosso il residuo.

a) Non rimane verun residuo fisso. Si procede allora alla ricerca dell'ammoniaca, coll'aggiungere alla dissoluzione della sostanza un poco di potassa caustica, e cercando i caratteri dell'ammoniaca nell'odore che per tal modo si svolge, nei vapori bianchi che si generano attorno al bastoncino di vetro bagnato nell'acido acetico che si approssimi al miscuglio, ecc. (V. § 88. c.).

b) Rimane un residuo fisso. È segno di potassa o di soda. Ad una porzione della dissoluzione si aggiunge acido tartarico, e si agita il miscuglio con un bastoncino di vetro.

α) *Non si produce verun precipitato neanche dopo 10 o 15 minuti di reazione.* È segno della soda. Si confermerà la presenza di questa base al cannello, e colla fiamma dell'alcool (V. § 88. b.).

β) *Si produce un precipitato granelloso cristallino.* È segno della potassa. Si confermerà la presenza di questa base col mezzo del cloruro platinico, del cannello, e della fiamma dell'alcool (V. § 88. a.).

Combinazioni nelle quali si suppone solo una base ed un acido, od un metallo ed un metalloide.

A. SOSTANZE SOLUBILI NELL'ACQUA. RICERCA DELL'ACIDO.

I. Acidi inorganici.

§ 111.

Si rifletta anzi tutto quali siano gli acidi i quali formano combinazioni solubili colle basi già trovate, e si ponga mente a tal circostanza nelle ricerche seguenti.

1° L'acido arsenioso e l'acido arsenico si riconobbero già nella ricerca delle basi. Si distinguono essi l'uno dall'altro per la loro reazione col nitrato argentario, e colla potassa e col solfato ramico (V. § 97. d. e.).

2° L'acido carbonico, l'acido idrosolfurico e l'acido cromatico si riconoscono già seguendo nella ricerca della base l'andamento metodico che abbiamo descritto. I due primi si mostrano all'effervescenza che essi producono quando ai loro sali si aggiunge acido idroclorico, e si distinguono l'uno dall'altro al loro odore; se è d'uopo si può riconoscere la presenza dell'acido carbonico col mezzo dell'acqua di calce (V. § 102. a.), e quella dell'acido idrosolfurico col mezzo di una dissoluzione di piombo (V. § 103. e.). L'acido cromatico si riconosce in ogni caso al color giallo o rosso della dissoluzione, ed al cangiamento di colore ed alla deposizione di zolfo che vi produce l'acqua idrosolfurata. Si conferma la presenza di quest'acido col mezzo delle dissoluzioni di piombo e di argento (V. § 99. b.).

3° Ad una porzione della dissoluzione, la quale, se acida, siasi resa neutra o leggermente alcalina col mezzo di un poco di ammoniaca, si aggiunge una dissoluzione di cloruro baritico.

a) Il liquido resta limpido. Si passerà tosto alle

ricerche indicate al § 111. 4°. La mancanza di un precipitato indica con certezza l'assenza degli acidi solforico, fosforico, silicico, ed è segno probabile dell'assenza degli acidi ossalico e borico: i sali baritici infatti di questi due ultimi acidi sono tenuti in dissoluzione per la presenza dei sali ammoniaci, ed il borato baritico non si precipita quando si produce in seno a dissoluzioni molto allungate.

b) Si produce un precipitato. Si aggiunge acido idroclorico debole in eccedenza.

α) *Il precipitato si discioglie.* Non v'è acido solforico. Si proceda al n° 4°.

β) *Il precipitato non si discioglie, neanche coll'addizione di molt'acqua.* È segno di acido solforico.

4° Ad una nuova porzione di dissoluzione resa neutra od alcalina se fa d'uopo coll'addizione di un poco di ammoniaca, si aggiunge un poco di dissoluzione di solfato calcico. Se il liquido non contiene già qualche sale ammonico, vi si aggiunge un poco di sale ammoniaco.

a) Non si produce nessun precipitato. È segno che la sostanza non contiene nè acido ossalico, nè acido fosforico: in tal caso si passa alle ricerche ulteriori indicate al § 111. 5°.

b) Si produce un precipitato. Vi si aggiunge acido acetico in eccedenza.

α) *Il precipitato si ridiscioglie.* Segno di acido fosforico. Si confermerà la presenza di quest'acido col mezzo delle reazioni del solfato ammonico-magnesico, con quella delle dissoluzioni d'argento, e finalmente col cannello (V. § 101. a.).

β) *Il precipitato non si discioglie nell'acido acetico, ma si ridiscioglie nell'acido idroclorico.* Segno di acido ossalico. Si confermerà la presenza di quest'acido

col sottoporre il precipitato all'azione dell'acido solforico concentrato (V. § 101. c.).

5° Si prende una nuova porzione della dissoluzione, si acidula con acido nitrico, e vi si aggiunge una dissoluzione di nitrato argentario.

a) Il liquido rimane limpido. Si potrà argomentare con certezza che la sostanza non contiene nè cloro, nè iodio, e che probabilmente non contiene cianogene.

Tra i cianuri solubili, il cianuro mercurico non è precipitato col mezzo del nitrato argentario: le ricerche anteriori dirette a scoprire le basi avranno già fatto conoscere se tale è il caso di cui si tratta. Come in tal circostanza si possa riconoscere la presenza del cianogene si veda al § 103. d. Si proceda alle ricerche indicate al § 111. 6°.

b) Si produce un precipitato. Vi si aggiunge ammoniaca in eccedenza.

α) *Il precipitato non si ridiscioglie.* È segno che la sostanza contiene iodio. A conferma si faccia l'esperienza coll'amido (V. § 103. c.).

β) *Il precipitato si ridiscioglie.* Se la dissoluzione si opera prontamente, è segno che la sostanza contiene cloro. Se per l'incontro la dissoluzione si fa lentamente e solo col mezzo di molta ammoniaca, si debbe sospettare della presenza del cianogene. Si conferma la presenza del cloro coll'esplorare la dissoluzione della sostanza mediante la dissoluzione di nitrato mercurioso, e cercando come si comporti il precipitato ottenuto col nitrato argentario sotto l'influenza del calore (V. § 103. a.). Si riconosce poi il cianogene, aggiungendo un poco di potassa alla dissoluzione, quindi una dissoluzione di un sale ferroso, e poi acido idroclorico (V. § 103. d.).

- 6° Ad una porzione della sostanza allo stato solido, ovvero in caso che essa sia disciolta, al residuo ottenuto mediante l'evaporazione di una porzione della medesima si aggiunge alquanto acido solforico, quindi alcool, poi si dà fuoco al miscuglio che si agita durante la combustione; se la fiamma appare verde, è segno che la sostanza contiene acido borico.
- 7° Quanto all'acido nitrico, rigorosamente parlando, i saggi esplorativi debbono già averlo fatto conoscere (V. § 108. A. I. 2° c.). Si confermerà la presenza del detto acido col mezzo del solfato ferroso e dell'acido solforico, come pure col mezzo della dissoluzione di indaco (V. § 104. a.).
- 8° Per quanto spetta al modo di riconoscere gli acidi clorico, idrofluorico, silicico, i quali d'altronde raramente si incontrano isolati od in combinazioni solubili, come anche per quanto riguarda la ricerca del bromo, rimandiamo a ciò che verrà detto al fine del § 126.

Combinazioni nelle quali si suppone solo una base ed un acido, od un metallo ed un metalloide.

A. SOSTANZE SOLUBILI NELL'ACQUA. RICERCA DELL'ACIDO.

II. Acidi organici.

§ 112.

- 1° Ad una porzione della dissoluzione acquosa si mesce ammoniac fino a che essa mostri una debole reazione alcalina, quindi si aggiunge cloruro calcico. In caso che la dissoluzione fosse neutra, vi si aggiunge un poco di cloruro ammonico prima del cloruro calcico.

a) Non si produce verun precipitato, anche sotto l'agitazione, e dopo una reazione di

alcuni minuti. Si conchiuderà che la sostanza non contiene, nè acido ossalico, nè acido tartarico. Si proceda alle ricerche indicate al § 112. 2°.

b) Si produce un precipitato. Ad una nuova porzione di dissoluzione si aggiunge acqua di calce in eccedenza, quindi, formatosi il precipitato, vi si aggiunge una dissoluzione di cloruro ammonico.

α) *Il precipitato si dilegua.* La sostanza contiene acido tartarico. Si confermerà la presenza di questo acido mediante l'acetato potassico, e più certamente colla reazione del precipitato ottenuto per mezzo del cloruro calcico colla potassa caustica (V. § 105. b.).

β) *Il precipitato non si dilegua.* La sostanza contiene acido ossalico. Si confermerà questa deduzione trattando la sostanza col mezzo dell'acido solforico concentrato (V. § 101. c.).

2° Il liquido in cui il cloruro calcico non avrà prodotto verun precipitato (1° a.) si tiene alla bollizione per qualche tempo, e mentre esso è ancor bollente vi si aggiunge alquanto di ammoniaca.

a) Non succede intorbidamento. Il liquido non contiene acido citrico. Si proceda tosto alle ricerche ulteriori descritte al § 112. 3°.

b) Il liquido si intorbidava e dà un precipitato. È segno che esso contiene acido citrico.

3° Il liquido del n° 2° a. si mesce con alcool.

a) *Non ha luogo intorbidamento.* Non v'è acido malico. Si procede allora come al § 112. 4°.

b) *Ha luogo un precipitato.* È segno che la sostanza contiene acido malico. A conferma di ciò si adopra l'acetato piombico (V. § 105. c.).

4° Si prende una porzione della dissoluzione, ed in caso che essa non sia neutra, la si rende tale coll'aggiungervi am-

moniacca od acido idroclorico, quindi vi si aggiunge un sale ferrico.

a) Si produce un precipitato voluminoso di colore bruno di cannella, o di colore giallo sporco. In tal caso si lava il precipitato, poi si scalda con ammoniacca, si filtra il liquido, e si evapora per concentrarlo: il liquido ottenuto si divide in due: ad una porzione si aggiunge acido idroclorico; se si produce un precipitato questo è di acido benzoico. Alla seconda porzione si aggiunge cloruro baritico ed alcool; se si manifesta un precipitato è indizio di acido succinico (V. § 406. a. b.).

b) Il liquido dopo l'addizione del sale ferrico prende un colore rosso intenso, e col riposo, o col mezzo della bollizione prolungata depone un precipitato bruno chiaro. È segno di acido acetico o di acido formico.

Si prende una porzione della sostanza da esplorarsi allo stato solido (se si ha tra le mani una dissoluzione, e se essa è acida, è d'uopo neutralizzarla dapprima con sufficiente quantità di potassa, quindi evaporarla affine di ottenere un sale solido) e si tratta con acido solforico ed alcool (V. § 407. a.). L'odore d'etere acetico fa riconoscere la presenza dell'acido acetico. Quanto all'acido formico che debbesi sempre credere presente quando le ricerche precedenti non abbiano svelato l'acido acetico, si riconoscerà col mezzo del nitrato argentario, e del cloruro mercurico (V. § 407. b.).

*Combinazioni nelle quali si suppone solo una base ed un acido,
od un metallo ed un metalloide.*

*B. SOSTANZE INSOLUBILI O POCO SOLUBILI NELL'ACQUA,
SOLUBILI NELL'ACIDO IDROCLORICO O NITRICO, OVVERO NELL'ACQUA REGIA.*

Ricerca della base ().*

§ 113.

Una parte della dissoluzione della sostanza nell'acido nitrico, od idroclorico, o nell'acqua regia, si allunga con acqua (**), quindi si procede alla ricerca della base affatto allo stesso modo che fu descritto al § 110. incominciando dal n° 1° quando si tratti di un nitrato, e dal n° 2° quando la dissoluzione contenga acido idroclorico. Oltre alle cose allor dette, è d'uopo osservare ciò che segue. Quando si tratta di una sostanza solubile nell'acqua, se nel decorso delle operazioni dopo aver saturato l'acido eccedente di una dissoluzione (sia che esso naturalmente vi si trovasse, sia che a bello studio vi si fosse aggiunto), si ottiene col mezzo del solfuro ammonico un precipitato bianco, questo non può essere che allumina o solfuro zincico, siccome fu già detto al § 110. 3° *b. β. cc.* La cosa addiviene altrimenti quando la sostanza insolubile nell'acqua trovasi disciolta nell'acido idroclorico; perciocchè in tal caso il precipitato bianco prodotto dal solfuro ammonico può anche dipendere dai fosfati delle terre alcaline, come anche dagli ossalati di calce, o barite, o stronziana. Se adunque nell'analisi di una dissoluzione acida nelle circostanze accennate e seguendo i precetti dettati al § 110.

(*) Nel descrivere il progressivo andamento delle ricerche analitiche che seguiranno, faremo menzione di alcuni sali in particolare, perchè siamo condotti a ciò fare, dalla natura stessa delle cose di cui è discorso.

(**) Se nell'aggiungere l'acqua il liquido si intorbida, o vi si forma un precipitato, esso sarà indizio di antimonio, o bismuto, o stagno (V. § 108. B. 4°).

3° *b. β. cc.*, si ottiene un precipitato bianco, si procederà nel modo seguente. Ad una piccola porzione della dissoluzione idroclorica della sostanza si aggiunge un'eccedenza di potassa caustica.

1° Il precipitato ottenuto si ridiscioglie in un eccedenza di reagente. Questo carattere indica l'assenza delle terre, e la presenza dello zinco e dell'allumina: per distinguere l'uno dall'altro i due corpi si prova la dissoluzione potassica con cloruro ammonico e con acqua idrosolforata (V. § 110. 3° *b. β. cc.*). L'allumina può però trovarsi nella sostanza allo stato di fosfato, ed essere come tale precipitata: si può riconoscere questa circostanza disciogliendo il precipitato in alcun poco di acido idroclorico, aggiungendo alla dissoluzione dell'acido tartarico, saturando con ammoniaca, ed aggiungendo solfato magnesico: in caso che la sostanza contenga acido fosforico, si ottiene, per lo più dopo qualche tempo, un precipitato di fosfato basico ammonico-magnesico.

2° Il precipitato non si ridiscioglie in una proporzione eccedente di potassa. Questo carattere indica la presenza di un fosfato o di un ossalato di una terra alcalina. Allora si incomincia dal ricercare preventivamente se si tratta di un ossalato o di un fosfato, e ciò collo scaldare a rosso una porzione della sostanza: se essa prendendo una tinta nera, od anche senza annerire, si cangia in carbonato (il che si riconosce facilmente all'effervescenza che si produce quando la massa calcinata si bagna con acqua e quindi con un acido, mentre che la sostanza non produce l'effervescenza e si discioglie tranquillamente), allora si conchiuderà che trattasi di un ossalato. Se la sostanza non cangia sotto la calcinazione è segno che essa è un fosfato.

a) Le ricerche esplorative indicano una combinazione di acido fosforico. Si prende una porzione della dissoluzione idroclorica e vi si aggiunge dell'ammoniaca fino a debole reazione alcalina, quindi acido acetico finchè il precipitato ottenuto siasi ridiscioltto, poi a gocce a gocce vi si instilla una dissoluzione di cloruro ferrico: la formazione di un precipitato bianco giallastro gelatinoso di fosfato ferrico prova la presenza dell'acido fosforico. Alla medesima dissoluzione si aggiunge a gocce la dissoluzione di cloruro ferrico, finchè il miscuglio, a cagione dell'acetato ferrico che si forma, si mostri manifestamente colorato in rosso; se allora si scalda il miscuglio fino alla bollizione, ne risulta un precipitato rosso bruno che si separa immediatamente dal liquido incolore colla filtrazione. Mediante questa operazione trovasi l'acido fosforico eliminato dalle sue combinazioni e combinato all'ossido ferrico, e precipitato insieme all'ossido ferrico idratato. La terra alcalina che serviva di base trovasi allora nel liquido filtrato allo stato di cloruro. Quanto al modo di conoscere quale sia la base che era combinata coll'acido fosforico si seguirà la norma tracciata al § 110. 4°.

b) I saggi esplorativi hanno indicata la presenza d'un ossalato. Per riconoscere con certezza l'acido e la base si possono seguire due vie.

La prima consiste nel prendere una porzione della sostanza e scaldarla al calor rosso, disciogliere il residuo nell'acido idroclorico, e riconoscere la terra alcalina nella dissoluzione idroclorica coi metodi conosciuti. Si conferma allora la presenza dell'acido ossalico nella sostanza da esplorarsi col sottoporla all'azione dell'acido solforico concentrato (V. § 101. c.).

La seconda consiste nel far bollire per qualche tempo

la sostanza insolubile con una dissoluzione concentrata di carbonato potassico, e filtrare il liquido affine di separarlo dal residuo insolubile. Con questo mezzo si ottiene la terra alcalina allo stato di sale insolubile combinata all'acido carbonico, e l'acido ossalico combinato coll'alcali nella dissoluzione. Si dimostra poi la presenza dell'acido ossalico, aggiungendo acido acetico alla dissoluzione medesima, quindi una dissoluzione di solfato calcico (V. § 101. c.). Quanto al residuo insolubile contenente la terra alcalina combinata all'acido carbonico, si lava, poi si discioglie nell'acido idroclorico e si procede col metodo ordinario per determinare la natura della base (V. § 110. 4°).

Combinazioni nelle quali si suppone solo una base ed un acido, od un metallo ed un metalloide.

B. LA SOSTANZA È INSOLUBILE O POCO SOLUBILE NELL'ACQUA, SOLUBILE NELL'ACIDO IDROCLORICO, O NITRICO, O NELL'ACQUA REGIA.

RICERCA DELL'ACIDO.

I. Acidi inorganici.

§ 114.

1° La sostanza non può contenere acido clorico, perciocchè i clorati sono tutti solubili nell'acqua. Non è nè anche da supporre che essa contenga acido nitrico, perciocchè i nitrati quasi tutti si disciolgono facilmente nell'acqua, e le eccezioni sono poche. Nel numero dei nitrati insolubili nell'acqua, tra i più frequenti ad incontrarsi, trovasi il nitrato bismutico basico: in tali combinazioni si riconosce la presenza dell'acido nitrico alla deflagrazione che esse presentano quando si scaldano sui carboni incandescenti, e più propriamente alla detonazione che essi producono quando si fondono insieme al cianuro potassico (V. § 104. a.).

— Quanto ai cianuri insolubili nell'acqua si veda il § 134.

2° Nella ricerca della base si saranno già riconosciuti, se contenuti nella sostanza da analizzarsi, l'acido arsenioso, l'acido arsenico, l'acido carbonico, l'acido idrosolforico e l'acido cromico; la presenza di quest'ultimo si dimostra dal colore giallo o rosso della sostanza, dallo sprigionamento di cloro che si produce quando la sostanza viene a reagire con acido idroclorico, e dal trovarsi quindi l'ossido cromico nella dissoluzione così ottenuta. Il metodo più sicuro di convincersi della presenza dell'acido cromico, che si può seguire in ogni circostanza, consiste nel fondere la sostanza con carbonato sodico e nitrato potassico (V. § 99. b.).

3° Si fa bollire una porzione della sostanza con acido nitrico.

a) Si sprigiona ossido nitrico, il quale facilmente si riconosce al colore rosso di acido nitroso che esso produce quando viene in contatto dell'aria. Questo estricamento di ossido nitrico dimostra la presenza di un solfuro, siccome lo svolgersi dell'acido carbonico indica la presenza di un carbonato. Si riconosce facilmente la presenza di un solfuro quando si prova la dissoluzione nitrica col mezzo di un sale baritico, col quale essa deve produrre un precipitato di solfato baritico insolubile anche in molt'acqua. In modo egualmente sicuro si riconoscono i solfuri al cannello (V. § 103. e.).

b) Se col trattare la sostanza con acido nitrico se ne svolgono vapori violacei, essa contiene iodio. Si confermerà questa deduzione col mezzo di una listerella di carta coperta d'amido (V. § 103. c.).

4° Ad una porzione della dissoluzione nitrica (la quale in

caso di un residuo insolubile nell'acido nitrico si otterrà limpida mediante la filtrazione) si aggiunge acqua e quindi una dissoluzione di nitrato argenteo. Un precipitato bianco, solubile nell'ammoniaca, fusibile senza decomposizione, indica il cloro.

5° Una porzione della sostanza si fa bollire con acido idroclorico; se è d'uopo si filtra la dissoluzione, e dopo averla allungata con acqua vi si aggiunge del nitrato baritico: se vi si produce un precipitato bianco che non iscompare anche coll'addizione di molt'acqua, sarà segno che la sostanza contiene acido solforico.

6° Per l'acido borico si procederà come fu detto al § 111.

7° Se la sostanza non contiene nissuno degli acidi finora menzionati, si ha fondamento per conchiudere, o che essa contiene acido fosforico, od acido ossalico, o che essa non contiene verun acido. Se l'acido fosforico fosse in combinazione con una terra alcalina, e l'acido ossalico colla calce, colla barita, o colla stronziana, la loro presenza si sarebbe già riconosciuta nella ricerca della base (V. § 113.). Quindi non si dovrà procedere alla ricerca dei detti acidi che allorquando non si fossero nelle ricerche precedenti trovate le basi superiormente indicate. Per ciò fatta la dissoluzione della sostanza, se ne eliminerà il metallo, o precipitandolo nella dissoluzione acida col mezzo del solfido idrico, o rendendo alcalina la dissoluzione stessa e precipitando il metallo col solfuro ammonico: ciò fatto si dimostrerà la presenza dell'uno o dell'altro degli acidi menzionati seguendo il metodo indicato al § 111. 4°.

8° Per la ricerca dell'acido silicico, del bromo e del fluorio, si consulti il fine del § 126.

*Combinazioni nelle quali si suppone solo una base ed un acido,
od un metallo ed un metalloide.*

**B. LA SOSTANZA È INSOLUBILE O POCO SOLUBILE NELL'ACQUA,
SOLUBILE NEGLI ACIDI. RICERCA DELL'ACIDO.**

II. Acidi organici.

§ 115.

1° Si discioglie una piccola porzione della sostanza in poco acido idroclorico: se rimane un residuo, si cercherà se esso è di acido benzoico col sottoporlo all'azione del calore. Alla dissoluzione si aggiunge carbonato potassico in eccedenza, e dopo una bollizione alquanto protratta si filtra: con questo modo l'acido organico trovasi rattenuto nella dissoluzione: si satura questa esattamente con acido idroclorico, e si sottopone questa dissoluzione alle ricerche che furono indicate al § 112. In questo caso non si supporrà mai esistente l'acido formico, perciocchè questo acido forma composti i quali sono sempre solubili.

2° Nelle combinazioni che qui si considerano, l'acido acetico si troverà nel modo più acconcio col mezzo dell'acido solforico e dell'alcool (V. § 107. a.).

*Combinazioni nelle quali si suppone solo un acido ed una base,
od un metallo ed un metalloide.*

**C. LA SOSTANZA È INSOLUBILE O POCO SOLUBILE NELL'ACQUA,
NELL'ACIDO IDROCLORICO, NELL'ACIDO NITRICO, E NELL'ACQUA REGIA.
RICERCA DELLA BASE E DELL'ACIDO.**

§ 116.

Sotto questo titolo comprendiamo, il solfato baritico, il solfato stronzianico, il solfato calcico, la silice, il solfato piombico, il cloruro piombico, ed il cloruro argentario, essendo tali combinazioni quelle che più fre-

quentemente si incontrano: quanto a quei composti i quali si riferiscono a questa classe, ma più raramente si presentano, ne sarà fatta menzione al § 130.

Il solfato calcico, ed il cloruro piombico non sono insolubili nell'acqua: il solfato piombico si può disciogliere nell'acido idroclorico: queste combinazioni tuttavia vengono ora qui considerate perchè esse sono così poco solubili, che raramente se ne può ottenere una dissoluzione compiuta: inoltre se ne fa qui nuovamente menzione affinchè, se mai la loro presenza non si fosse riconosciuta nell'esame delle dissoluzioni operate per mezzo dell'acqua o degli acidi, possano esse scoprirsi in altra maniera.

1° Su d'una piccola porzione della sostanza si versa alquanto solfuro ammonico.

a) La sostanza divien nera. Questo carattere indica un sale di piombo od il cloruro argentario. — Si prende una porzione maggiore della sostanza, si pone in digestione con solfuro ammonico per qualche tempo; in tal modo il sale metallico trovasi decomposto, ottiensi un solfuro metallico insolubile, mentre l'acido del sale metallico rimane nella dissoluzione combinato coll'ammoniaca del solfuro ammonico. Si filtra il solfuro metallico lavato, si discioglie nell'acido nitrico, e coll'acido solforico si cerca se esso contiene piombo, e coll'acido idroclorico e l'ammoniaca se esso contiene argento. Quanto al liquido filtrato, vi si aggiunge acido idroclorico, e col mezzo della bollitura si decompone il solfuro ammonico che erasi impiegato in eccedenza, quindi in essa si cerca l'acido solforico col mezzo del cloruro baritico. Ad un'altra porzione del liquido separato dal solfuro metallico si aggiunge acido nitrico, e dopo la bollitura vi si cerca l'acido idroclorico col mezzo di una dissoluzione d'argento.

b) La sostanza, malgrado il solfuro ammonico, si conserva bianca. Si conchiuderà che essa non contiene nissuno tra i metalli così detti pesanti. In tal caso si tritura in polvere sottilissima la sostanza, se ne prende una piccola porzione che si mescola con quattro volte il suo peso di un misto di carbonato potassico e carbonato sodico: il miscuglio si introduce in un piccolo crogiuolo di platino e si fonde su d'una lampada ad alcool di Berzelius.

La massa fusa si fa bollire nell'acqua.

α) *La massa si discioglie compiutamente.* La sostanza è silice. Per convincersene si satura la dissoluzione con acido idroclorico, e si evapora fino a siccità: per tal modo la silice passa alla modificazione insolubile; e quando si ripiglia la massa calcinata con acqua, essa rimane come residuo insolubile. Questa poi fusa colla soda alla fiamma del cannello fornisce un vetro limpido (V. § 102. b.).

β) *La dissoluzione è incompiuta e lascia un residuo bianco.* La sostanza è un solfato di una terra alcalina. Si filtra: nel liquido limpido si cerca l'acido solforico col cloruro baritico, dopo però averlo saturato con acido idroclorico, ed averlo allungato con acqua. Quanto al residuo bianco insolubile nell'acqua (carbonati di terre alcaline), si lava accuratamente, si discioglie in poco acido idroclorico debole, e nella dissoluzione si cercano la barita, la stronziana e la calce nel modo che fu esposto al § 110. 4°.

Combinazioni nelle quali si suppongono ad un tempo tutte le basi e tutti gli acidi, tutti i metalli e tutti i metalloidi, i quali più frequentemente si incontrano.

A. LA SOSTANZA È SOLUBILE OD INSOLUBILE NELL'ACQUA, MA SOLUBILE NELL'ACIDO IDROCLORICO E NELL'ACIDO NITRICO.

RICERCA DELLE BASI ().*

§ 117.

Abbiamo riuniti i metodi di ricerca delle basi per le combinazioni appartenenti alla prima ed alla seconda classe (V. § 109.), perciocchè il seguito delle esperienze è lo stesso per le une e per le altre. Le cose che si diranno riguardanti le sostanze insolubili nell'acqua e solubili negli acidi idroclorico o nitrico, saranno comprese tra i segni (» — «) perchè si possano trascurare ogni qual volta si tratta di una combinazione solubile nell'acqua.

I. LA SOSTANZA È DISCIOLTA SEMPLICEMENTE NELL'ACQUA.

Vi si aggiunge alquanto acido idroclorico.

1° La dissoluzione aveva già una reazione acida, od era neutra.

- a)* Non si produce verun precipitato. È segno che la sostanza non contiene nè argento, nè ossido mercurioso. Si proceda alle ulteriori ricerche indicate al § 118.
- b)* Si produce un precipitato. Si versa a gocce a gocce acido idroclorico finchè la quantità del precipitato più non si accresce, quindi aggiunte alcune gocce dello stesso acido in eccedenza si agita il miscuglio, e si filtra.

Il precipitato prodotto dall'acido idroclorico può es-

(*) Nell'esporre il corso dei saggi analitici seguenti, siamo naturalmente condotti a parlare degli acidi dell'arsenico, e di alcuni sali in particolare.

sere cloruro argentario, o cloruro mercurioso, o cloruro piombico, od un sale basico di antimonio, e può anche essere di acido benzoico. Quando però si abbia operato nel modo indicato, non si avrà sul filtro che i tre primi precipitati (forse anche l'acido benzoico, a cui però non si dovranno pel momento dirigere le nostre ricerche). I sali basici di antimonio si ridisciolgono nell'acido idroclorico aggiunto in eccedenza.

Il precipitato raccolto sul filtro si lava due volte con acqua, quindi il liquido filtrato e le acque di lavatura si sottopongono ad ulteriori indagini, siccome si dirà al § 118.

Se nel riunire le acque di lavatura con la dissoluzione acida filtrata si produce un intorbidamento, esso dimostra una combinazione di antimonio, o di bismuto, o di ossido stannoso, e si procederà nullameno senza cangiamento come verrà detto al § 118.

Il precipitato raccolto sul filtro si sottometterà alle ricerche seguenti.

- α) Mentre esso è ancora raccolto sul filtro, lo si lava nuovamente, ma con acqua bollente, e si cerca col mezzo dell'acido solforico, se il liquido filtrato contiene piombo. (Quando l'acido solforico non produca veruna precipitazione, si terrà solo per dimostrato che il liquido su cui si opera non contiene piombo, non già che la sostanza non ne contenga punto, perciocchè le dissoluzioni le quali non contengono che poco piombo non danno verun precipitato coll'acido idroclorico).
- β) Sul precipitato lavato α) per la terza volta sul filtro stesso si versa dell'ammoniaca. Se esso diventa nero o grigio, si conchiuderà che la sostanza contiene ossido mercurioso.
- γ) Al liquido ammoniacale filtrato (β) si aggiunge acido

nitrico; se vi si produce un precipitato bianco caseoso, è segno che il precipitato prodotto dall'acido idroclorico conteneva cloruro argentario. (Nel caso che il precipitato ricevuto sul filtro contenesse piombo, il liquido ammoniacale passa ordinariamente torbido a cagione di un sale basico di piombo che si separa: questo accidente non è di verun ostacolo alla ricerca dell'argento, perchè quando si acidula il liquido reso torbido col mezzo dell'ammoniaca, il precipitato piombico si ridiscioglie).

2° La dissoluzione acquosa aveva una reazione alcalina prima di acidularla con acido idroclorico.

a) L'addizione dell'acido idroclorico fino a reazione acida manifesta, non produce nissuna effervescenza e nissun precipitato, ovvero il precipitato dapprincipio prodotto si ridiscioglie nell'eccedenza dell'acido idroclorico. Si proceda alle ulteriori ricerche indicate al § 118.

Nel caso di cui si tratta non si ha da sospettare della presenza di quelle combinazioni le quali sono insolubili nell'acqua, ad eccezione del fosfato alluminico (sempre che vi esista contemporaneamente un sale ammoniacale), ed anche degli ossalati delle terre alcaline (eccettuato l'ossalato calcico), essendo che queste combinazioni possono trovarsi disciolte in un liquido dotato di reazione alcalina.

b) L'addizione dell'acido idroclorico cagiona un precipitato, il quale non vi si discioglie neanche col mezzo della bollizione.

a) Non si osserva contemporaneo svolgimento nè di acido idrosolfurico, nè di acido idrocianico. Si filtra e si procede col liquido limpido alle ulteriori ricerche esposte al § 118.

aa) Il precipitato è bianco. Esso non può essere altro che cloruro piombico, solfato piombico, o cloruro argentario. In questo precipitato si cercheranno le basi e gli acidi, come si dirà al § 130., avendo però l'avvertenza che se vi si trovasse cloruro piombico, esso ha potuto essere prodotto dall'addizione dell'acido idroclorico.

bb) Il precipitato è giallo o di colore ranciato. Esso può essere solo un solfuro di arsenico. Se però si è adoprato per la precipitazione un acido idroclorico troppo debole, o se la bollizione non fu bastevolmente protratta, il precipitato può essere anche di solfuro antimonico o stannico. I solfuri d'arsenico in fatti potevano trovarsi in dissoluzione nel liquido alcalino, il quale poteva contenere ammoniaca, o borato sodico, o fosfato sodico, od un'altra sostanza alcalina, ad eccezione dei solfuri e dei cianuri dei metalli alcalini. Il precipitato si sottermerà alle ricerche indicate al § 119.

cc) Il precipitato è nero. Questo carattere indica solfuro di mercurio. Oltre a ciò può il precipitato contenere i solfuri metallici che furono indicati alla lettera precedente *bb*. Si terrà conto di questa circostanza possibile, e si procederà ad ulteriori ricerche sulla natura del precipitato, giusta le norme che saranno indicate al § 118. 3°.

(5) *Sotto la reazione dell'acido idroclorico si svolge l'odore di acido idrosolforico, senza traccia di acido idrocianico (*).*

(*) Quando l'odore che si svolge lasciasse in dubbio intorno alla presenza od all'assenza dell'acido idrocianico, si farà una prova a parte su d'un'altra porzione della dissoluzione, in cui prima di aggiungere l'acido idroclorico si verserà un poco di dissoluzione di cromato potassico.

aa) Il precipitato è bianco, prodotto dalla separazione di zolfo. Il liquido conteneva un solfuro metallico solforato (polisolfuro): si filtra il liquido, e si procede alle ricerche indicate al § 121., ponendo mente, che tra i corpi che sono colà considerati, nissun altro può rinvenirsi nel caso presente che l'ossido cromico e l'allumina.

bb) Il precipitato è colorato. In questo caso si può credere alla presenza di un solfosale, cioè alla combinazione di un solfuro metallico elettropositivo, con un solfuro metallico elettronegativo. Il precipitato può dunque essere solfuro d'oro, o di platino, o di stagno, o d'antimonio, od uno dei solfuri d'arsenico. Esso potrebbe inoltre essere solfuro mercurico, o contenerne.

Si separa il liquido colla filtrazione; col liquido si procede alle ricerche indicate alla lettera precedente aa.: il precipitato si sottopone alle indagini che verranno esposte al § 118. 3°.

γ) Per l'addizione dell'acido idroclorico si svolge acido idrocianico, con o senza acido idrosolforico. Nel primo caso la sostanza non contiene che un cianuro alcalino; nel secondo contiene in pari tempo un solfuro alcalino. In tal caso, il precipitato può oltre le combinazioni accennate alle lettere α. e β. contenerne molte altre, come solfuro ramico, solfuro niccolico, cianuro niccolico, cianuro argentario, ecc. Si aggiunge allora una maggior quantità di acido idroclorico, e si fa bollire il miscuglio finchè tutto l'acido idrocianico sia scacciato; il liquido filtrato si sottoporà alle ricerche indicate al § 118. Se rimane un residuo si sottometterà alle operazioni analitiche indicate al § 130.

c) L'addizione dell'acido idroclorico non produce

270 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate. § 117.*

verun precipitato permanente, ma sì uno svolgimento di gaz.

α) Il gaz che si sprigiona ha odore di solfido idrico. Questo carattere indica la presenza di un monosolfuro alcalino. Si procederà oltre come alle lettere precedenti b. β. aa.

*β) Il gaz che si svolge non ha odore veruno. Esso è allora acido carbonico, il quale trovavasi combinato con un alcali. Si proceda oltre alle reazioni indicate al § 118., coll'avvertenza, che il liquido non può contenere nè mercurio, nè bismuto, nè sali insolubili di magnesia, e che se la reazione alcalina è assai decisa, esso non può neppur contenere nè bari-
ta, nè stronziana, nè calce.*

γ) Il gaz che si sprigiona tramanda odore di acido idrocianico (sia che si sprigioni o no allo stesso tempo acido idrosolforico od acido carbonico). Questo carattere indica la presenza di un cianuro alcalino. Si fa bollire la sostanza coll'acido idroclorico fino a che ogni traccia di acido idrocianico sia scomparsa, e si procede poi alle ricerche del § 118.

II. LA SOSTANZA È DISCIOLTA NELL'ACIDO IDROCLORICO.

Si proceda tosto alle ricerche indicate al § 118.

III. LA SOSTANZA È DISCIOLTA NELL'ACIDO NITRICO.

Se ne allunga una piccola porzione con molt'acqua.

1° La dissoluzione rimane limpida. Vi si aggiunge acido idroclorico.

a) Non si produce verun precipitato. Non v'ha argento. Si proceda tosto colla prima dissoluzione acida alle ricerche del § 118.

b) Si produce un precipitato. Se questo non si discioglie

nel liquido acido sotto l'azione del calore, ma dopo la lavatura si discioglie nell'ammoniaca, è segno che è di cloruro argentario. Colla prima dissoluzione acida si procederà quindi alle ricerche indicate al § 118.

- 2° La dissoluzione nitrica coll'addizione dell'acqua diventa lattiginosa. È indizio di bismuto o di antimonio. Si filtra: nel liquido limpido, si cerca l'argento secondo ciò che fu detto al § 117. III. 4°. La dissoluzione nitrica si sottopone quindi alle ricerche del § 118.

§ 118.

Ad una piccola porzione della dissoluzione acida e limpida, si aggiunge acqua idrosolforata, finchè anche dopo l'agitazione essa tramandi ancora manifestamente l'odore dell'acido idrosolforico; poi si scalda il miscuglio.

- a) Non si produce verun precipitato, nè anche dopo una reazione continuata per qualche tempo. Il liquido non contiene nè piombo, nè bismuto, nè cadmio, nè rame, nè mercurio, nè oro, nè platino, nè antimonio, nè stagno, nè arsenico. Si proceda tosto al § 121 (*). — La mancanza di precipitato indica altresì che il liquido non contiene nè ossido ferrico, nè acido cromatico.

- b) Si produce un precipitato.

- aa) Esso è perfettamente bianco, sottile, polverulento, non iscompare per l'addizione di acido idroclorico.

Esso è di zolfo. In tal caso si sospetterà della pre-

(*) A piena conferma dell'assenza dell'acido arsenico, è d'uopo lasciare che la reazione si continui alcun tempo, ovvero aggiungere al liquido alcun che di acido solforoso prima di farvi reagire il solfido idrico. V. § 97. c. Che tale sia il caso di cui si tratta il dimostreranno i saggi esplorativi.

senza dell'ossido ferrico (*). Nessun altro metallo tra quelli enumerati al § 118. a. può essere contenuto nel liquido. Si sottopone la dissoluzione acida alle ricerche del § 121.

bb) Il precipitato è colorato.

Ad una porzione più considerevole della dissoluzione acida, o resa acida se tale non è, si aggiunge un'eccedenza di acqua idrosolforata, finchè la dissoluzione tramandi un forte odore di solfido idrico, ed il precipitato formatosi più non aumenti: poi si scalda il miscuglio fino alla bollizione e si agita fortemente per qualche tempo.

In alcuni rari casi, quando si ha fondamento di credere che la dissoluzione contenga arsenico, è più conveniente allungarla con acqua e farla attraversare da una corrente continuata di gaz solfido idrico.

4° Il precipitato è di colore giallo schietto. Esso non può essere indizio che dell'acido arsenioso, o dell'acido arsenico, o degli ossidi stannico o cadmico. Si separa il liquido limpido dal precipitato, e si sottopone alle ricerche che si troveranno al § 121. (**). Il precipitato si lava, quindi se ne prende una parte e si fa digerire nell'ammoniaca.

a) *Esso si ridiscioglie compiutamente.* Si conchiuda che non

(*) Quando il liquido contiene acido solforoso, od acido iodico, od acido bromico, i quali acidi non abbiamo compresi nel numero dei corpi dei quali discorriamo, come anche quando il liquido contiene acido cromico, od acido clorico, o cloro libero, si osserva pur anche deposito di zolfo.

(**) Il modo più conveniente di separare un precipitato dal liquido in cui esso si trova sospeso, e che deve, semprechè è possibile, seguirsi nelle analisi qualitative, consiste nel lasciare che il precipitato si riunisca in fondo al tubo da prova (il che quasi sempre viene favorito dall'azione del calore e dall'agitazione del liquido), decantare quindi il liquido limpido su di un filtro, in modo che il precipitato rimanga in fondo al tubo, dove poi si lava con nuova acqua col mezzo della decantazione.

vi si trova cadmio. Si sottopone il rimanente del precipitato alle prove indicate al § 119. 1°, onde riconoscere lo stagno e l'arsenico.

- b) *Anche dopo l'addizione di molta ammoniaca, e dopo l'azione di un dolce calore, rimane un residuo giallo insolubile.* È cadmio. Si ripete la stessa operazione su tutto il precipitato, si filtra, ed al liquido si aggiunge acido idroclorico in eccedenza. Se non si ottiene verun precipitato, è segno che quello che fu prodotto dal solfido idrico non era che di solfuro cadmico: se al contrario l'acido idroclorico produce un precipitato, questo indica stagno od arsenico, e per ciò esso si sottomette alle ricerche del § 119. 1°.

2° Il precipitato è di colore rosso ranciato, o giallo tendente al ranciato. Un tale precipitato indica la presenza dell'antimonio, ed anche dello stagno (quando però questo metallo si trovi allo stato di ossido stannico): e finalmente indica la presenza dell'arsenico o del cadmio. Si separa dal precipitato il liquido che dovrà venir sottoposto alle ricerche che saranno indicate al § 121.: si lava il precipitato, e se ne pone una porzione in digestione nel solfuro ammonico contenente un eccesso di zolfo.

- a) *Il precipitato si discioglie compiutamente.* Dunque non contiene cadmio. Col rimanente precipitato si procede alle ricerche ulteriori indicate al § 119. 2°.

- b) *Anche dopo una lunga digestione nel solfuro ammonico rimane un residuo insolubile giallo.* Sarà argomento della presenza del cadmio. Col rimanente precipitato si ripete questa stessa operazione; al liquido filtrato e separato dal solfuro cadmico si aggiungerà un legger eccesso di acido idroclorico, ed il precipitato ottenuto si sottoporrà alle ricerche che si troveranno descritte al § 119. 2°.

3° Il precipitato è di colore scuro bruno o nero. Si

separerà il precipitato dal liquido su cui si instituiranno le ricerche del § 121. Sarà meglio che questa separazione si faccia col mezzo della decantazione. Si laverà il precipitato, e su di una piccola porzione del medesimo si verseranno alcune gocce di solfuro ammonico, il quale, sia per aver subita l'azione dell'aria, sia perchè vi si abbia aggiunto un poco di zolfo in eccedenza, si trovi allo stato di polisolfuro: si lascerà che la digestione continui per qualche tempo (*).

a) *Il precipitato si discioglie compiutamente nel solfuro ammonico (o nel solfuro potassico).* Questo fatto esclude la presenza del cadmio, del piombo, del bismuto, del rame e del mercurio, perciò dispensa dal ricorrere alle operazioni indicate al § 120. Col rimanente del precipitato (di cui si avrà messo una piccola porzione in macerazione col solfuro ammonico) si procederà alle ricerche indicate al § 119.

b) *Il precipitato non si discioglie, o non si discioglie compiutamente.* Si allunga il miscuglio con 4 o 6 volte il suo volume d'acqua, si filtra il liquido, e vi si aggiunge acido idroclorico in eccedenza.

(*) Quando la dissoluzione contiene rame, il che per lo più si riconosce al colore, e meglio col mezzo esplorativo di una lamina di ferro pulita (V. § 94. b. 8°), invece del solfuro ammonico, in cui il solfuro ramico non è affatto insolubile (V. § 94. b. 3°), si deve scegliere il solfuro potassico, ed è d'uopo far bollire il precipitato con questo reagente. Se però il liquido oltre il rame contiene mercurio (il che per lo più già si riconosce nell'atto che vi si versa l'acqua idrosolfurata, alle differenti colorazioni che offre il precipitato (V. § 94. a. 3°), ed in caso di dubbio col mezzo di un saggio preliminare, acidulando il liquido con acido idroclorico, ed aggiungendovi quindi del cloruro stannoso); se, diciamo, il liquido oltre il rame contiene mercurio, si dovrà ancora adoperare il solfuro ammonico, quantunque la separazione dei solfuri metallici del gruppo antimonico dal solfuro ramico non si faccia affatto compiutamente; la ragione sta in ciò che il solfuro potassico discioglie il solfuro mercurico, e renderebbesi per cagion sua più difficile la ricerca dei solfuri metallici del gruppo antimonico.

α) *Non succede separazione che di un precipitato bianco di zolfo.* È segno che la sostanza non contiene nè oro, nè platino, nè stagno, nè antimonio, nè arsenico: col rimanente del precipitato (di cui una parte si sarà messa in digestione nel solfuro ammonico) si procede alle ricerche del § 120.

β) *Si produce un precipitato colorato.* Si osservi attentamente il colore: poi preso il resto del precipitato prodotto dal solfido idrico si ripete sovr'esso la stessa operazione che si era eseguita sur una piccola porzione del medesimo per saggio esplorativo; si lascia che la parte non disciolta dal solfuro alcalino si separi, si decanta il liquido su d'un filtro, si fa digerire il residuo contenuto nel tubo ancora una volta con solfuro ammonico (ovvero, se è d'uopo, con solfuro potassico) e si filtra. Il residuo insolubile si lava sul filtro per sottoporlo poi ad ulteriori ricerche, le quali si trovano descritte al § 120. (*). Alla dissoluzione filtrata si aggiunge un poco d'acqua, quindi acido idroclorico in leggera eccedenza: si scalda il miscuglio e si opera poi come segue.

§ 119.

Il precipitato prodotto dall'acido idroclorico nella dissoluzione contenente solfuro ammonico, o solfuro potassico è

(*) Se il precipitato sospeso nella dissoluzione contenente solfuro ammonico, ed insolubile in questo reagente, si depone facilmente in fondo del liquido, è meglio non lavarlo sul filtro, ma solo per decantazione. Se per l'incontro la sua separazione si fa lentamente è più conveniente gettarlo col liquido su d'un filtro e lavarlo sopra il medesimo; dopo del che si pratica un foro nella punta del filtro, poi colla bottiglia spruzzante se ne distacca il precipitato, o si riceve in una capsula di porcellana; si scalda quindi insieme all'acqua di lavatura, il che fa che più facilmente si deponga, quindi si separa l'acqua per decantazione.

4° Di colore giallo schietto senza mescolanza di colore ranciato. È segno di arsenico o di stagno. Si filtra, si lava accuratamente il precipitato, se ne pone una piccola porzione sul coperchio di un crogiuolo di porcellana, ovvero in un vaso qualunque di porcellana o di vetro, e vi si scalda.

a) *Non rimane alcun residuo fisso.* Il precipitato non contiene stagno. Si essica il precipitato rimanente: si mesce tutto (od in parte soltanto) con circa 6 volte il suo peso di un miscuglio perfettamente secco di cianuro potassico e di soda: si introduce il miscuglio in una boccetta soffiata all'un dei capi di un tubetto di vetro, e vi si scalda sulla fiamma di una lampada di Berzelius. Se la parte interna del tubo si copre di uno specchio metallico, è segno certo della presenza dell'arsenico. Se la quantità dei materiali sui quali si opera è piccolissima, sarà conveniente che l'operazione si eseguisca in una lenta corrente di acido carbonico (V. § 97. d. 10°). Quanto allo stabilire se l'arsenico si trovava allo stato di acido arsenioso o di acido arsenico, si farà seguendo ciò che fu detto sul finire del § 97.

b) *Rimane un residuo fisso.* È probabile che questo dipenda dallo stagno. Si essica ciò che rimane del precipitato sul filtro stesso su cui si era raccolto, poi vi si mesce una parte di carbonato sodico anidro, ed una parte di nitro: questo miscuglio si getta a piccole porzioni in un piccolo crogiuolo di porcellana in cui siansi già portate a fusione due parti di nitro (*).

(*) Se la quantità del precipitato è assai piccola, in modo che l'operazione non si possa comodamente eseguire come abbiám detto, si taglia il filtro secco insieme al precipitato, e ridotto in piccoli pezzi, si tritura con alquanto di soda e di nitro, quindi si getta poco a poco il tutto nel nitro fuso contenuto nel crogiolino. Meglio è però in tal caso procurarsi tosto una quantità più considerevole di precipitato, perciocchè altrimenti

La massa fusa contenuta nel crogiolino si getta in un recipiente di porcellana, vi si tritura, poi si fa digerire con acqua fredda; si separa colla filtrazione il residuo bianco insolubile, che debbesi ritrovare dopo l'accennata operazione ogni qual volta il precipitato contenga stagno, e si lava accuratamente. Per dimostrare che tal residuo è veramente di stagno, si tratta al cannello con un miscuglio di cianuro potassico e di soda; la riduzione essendo seguita, si porta la massa fusa in un piccolo mortaio, e vi si tritura con acqua (V. § 97. c. 7°). Se poi lo stagno si trovasse allo stato di ossido stannoso, si potrà riconoscere prendendo una porzione della dissoluzione della sostanza che si esamina nell'acqua o nell'acido idroclorico, aggiungendovi una goccia di acido nitrico, e qualche goccia di cloruro aurico (V. § 97. b. 6°).

Il liquido filtrato, separato dall'ossido stannico, si divide in due parti: all'una di esse si aggiunge con molta precauzione dell'acido nitrico assai allungato finchè esso abbia una lieve reazione acida, e si scalda il miscuglio (*). Alla dissoluzione acidulata si aggiunge nitrato argentario; si filtra per separare un poco di cloruro argentario che per avventura si fosse prodotto (il che sempre accade ogni qual volta i reagenti non siano purissimi, od il

non si può avere una fondata speranza di riconoscere lo stagno senza ambiguità.

(*) Quando nella decomposizione del precipitato contenente stagno si sia adoperata una troppo grande proporzione di soda, osservasi nell'acidulare la dissoluzione formarsi un legger precipitato (idrato di ossido stannico). Si può separare questo precipitato colla filtrazione, e sottoporlo allo stesso sperimento per riconoscervi lo stagno. Questa seconda operazione si può trascurare ogni qual volta lo stagno siasi già rinvenuto; allora senza separarlo si aggiunge tosto alla dissoluzione acidulata il nitrato argentario, si filtra, e si esplora coll'addizione dell'ammoniaca se il liquido contiene acido arsenico (Vedi il testo).

precipitato non si sia bastevolmente lavato). Si inclina alquanto il tubo da prova in cui si ha ricevuto il liquido filtrato, poscia senza agitarlo vi si versa alquanto di ammoniaca liquida debole (una parte di ammoniaca liquida comune e 20 parti d'acqua), in modo che esso faccia uno strato sul liquido: si lascia il miscuglio reagire per qualche tempo. Se nel punto ove i due liquidi sono in contatto si mostra un precipitato a guisa di nubecola di colore rosso bruno, è segno della presenza dell'arsenico. (Questo precipitato si mostra più facilmente a luce riflessa, che a luce rifratta). Per maggior conferma della presenza dell'arsenico, nella seconda parte del liquido contenente la parte solubile della massa calcinata si versa una dissoluzione di acetato piombico: si raccoglie il precipitato sur un filtro, e dopo averlo essiccato alquanto tra fogli di carta da filtro, si sottopone tosto sul carbone alla fiamma interna del cannello. Se il liquido contiene arsenico, si ottiene per questo mezzo un grano di piombo arsenifero, da cui si sprigiona l'odore agliaceo dell'arsenico, ogni qual volta si fa reagire su d'esso la fiamma interna del cannello. Per maggior certezza è d'uopo ripristinare in qualche maniera l'arsenico, e presentarlo col suo aspetto metallico. Vedasi § 97. *d.* ed anche § 97. *e.* Per riconoscere poi se l'arsenico si trovava allo stato di acido arsenico o di acido arsenioso, si seguirà il metodo esposto al § 97. verso il fine.

2° Il precipitato è di colore giallo tendente al ranciato. Questo segno indica l'antimonio: inoltre il precipitato può contenere stagno od arsenico. Si lava il precipitato e si essica, poi si fa deflagrare con nitro e soda secondo il metodo descritto al § 119. 4° *b.*, poi si procede alla ricerca dell'arsenico, ed a determinare se lo stagno si trovava nella dissoluzione allo stato di ossido stannoso

nello stesso modo che fu descritto sotto l'accennato paragrafo (*).

Il residuo della massa fusa che non si poté disciogliere nell'acqua, come pure il precipitato che si formò per avventura quando si acidulò con acido nitrico la dissoluzione acquosa della parte solubile della stessa massa, si può provare in tre modi diversi.

a) Dopo averlo lavato accuratamente, vi si mischia cianuro potassico e soda; il miscuglio si pone in una fossetta praticata su d'un carbone, e si sottopone all'azione della fiamma interna del cannello.

α) Se durante questa operazione si mostrano globicini metallici, i quali spandono un fumo bianco e formano un'incrostazione bianca sul carbone, e finalmente scompaiono affatto, è segno che la sostanza contiene antimonio, e non contiene stagno.

β) Se dopo un lungo soffiare restano globicini metallici, i quali si lasciano comprimere facilmente, essi sono di stagno. La presenza di questi globicini si riconosce convenientemente staccando la materia fusa colle particelle di carbone alle quali essa aderisce, e tritutando il tutto con un poco d'acqua in un piccolo mortaio (V. § 97. c.).

b) Si lava il precipitato accuratamente con acqua, si essica,

(*) Se nell'acidulare con acido nitrico la dissoluzione fatta con acqua fredda della massa ottenuta mediante la deflagrazione del precipitato con nitro e soda, affine di ricercare poi l'arsenico colla dissoluzione argentea, si produce un precipitato (idrato di ossido antimonico, o di ossido stannico), si può filtrare il liquido, e passare ad ulteriori indagini sulla parte rimasta insolubile nell'acqua. Essendo però che ordinariamente il residuo che l'acqua non ha disciolto contiene bastante stagno ed antimonio per riconoscere questi due metalli, una tale ricerca non è necessaria: quindi nel liquido torbido si versa tosto la dissoluzione di nitrato argenteo, si filtra, poi si prova coll'ammoniaca per ricercarvi l'arsenico, come fu detto al § 119. 1° b.

e si fonde con 4 o 5 volte il suo peso di cianuro potassico in un crogiuolino di porcellana a forte calore. Dopo il raffreddamento si versa acqua sulla massa fusa, si porta il liquido alla bollizione, e si separano così le scorie dai globuli metallici ottenuti. Questi si trattano con acido nitrico, e per iscoprirvi lo stagno e l'antimonio si procede come fu detto al § 109. B. 2° b.

- c) Il residuo si lava, quindi si discioglie sull'acido idroclorico. La dissoluzione si allunga con acqua, quindi vi si immerge una lamina di zinco. Quando la riduzione è compiuta e cessò la reazione, si separano i metalli precipitati dai pezzi di zinco che vi sono frammisti, quindi si trattano con acido nitrico, e si procede in seguito come fu detto al § 109. B. 2° b.

I due ultimi metodi di riconoscere i due metalli, lo stagno e l'antimonio, sono tra le mani dei principianti più sicuri che il primo.

3° Il precipitato è bruno nero. Questo carattere indica la presenza dell'oro, o del platino; ai quali però possono essere misti antimonio, arsenico e stagno. Alla dissoluzione della sostanza si aggiunge

- a) cloruro stannoso. Se si produce un precipitato rosso bruno, o purpureo, è indizio che la sostanza contiene oro. Della presenza di questo metallo si può ottenere convincimento, trattando la dissoluzione della sostanza da analizzarsi con solfato ferroso, il qual reagente vi precipita l'oro allo stato metallico sotto forma di polvere nera.
- b) cloruro ammonico. Se si produce un precipitato giallo, è segno della presenza del γ latino. Se la dissoluzione è assai allungata, è d'uopo concentrarla col mezzo dell'evaporazione prima di impiegare il cloruro ammonico.

Per ricercare se il precipitato prodotto dall'acido idroclorico nella dissoluzione contenente solfuro ammonico od un

solfuro alcalino, contiene arsenico, se ne prenderà una parte e si sottoporrà alle ricerche indicate al § 119. 1° a. Ciò che rimane si farà bollire con acido idroclorico concentrato; nel liquido filtrato si cercherà l'antimonio, il che si farà scacciando col mezzo della bollizione l'eccedente proporzione d'acido idroclorico, e versando nell'acqua una goccia del liquido concentrato. Se si produce un precipitato lattiginoso, sarà indizio di antimonio. In questa stessa dissoluzione idroclorica l'acqua idrosolforata produce un precipitato di colore giallo ranciato. Ciò che rimane della dissoluzione idroclorica si evapora a siccità, si mescola con soda e cianuro potassico, e vi si cerca l'ossido stannico come fu detto al § 119. 2°. Più sicuramente si riconoscono l'antimonio e lo stagno col precipitarli amendue dalla dissoluzione idroclorica col mezzo di una lamina di zinco, ed operando quindi come fu detto al § 119, 2° c.

§ 120.

Il precipitato che non si potè disciogliere col mezzo del solfuro ammonico, lavato accuratamente, si fa bollire con acido nitrico. Questa operazione si fa assai convenientemente in una piccola capsula di porcellana, agitando continuamente il miscuglio con un bastoncino di vetro.

1° Il precipitato si discioglie compiutamente, solo rimane nuotante nel liquido dello zolfo sotto forma di fiocchi leggeri di colore giallo. Questo carattere indica che il precipitato non contiene mercurio. — Esso può contenere cadmio, rame, piombo, bismuto. Se il precipitato è di color giallo schietto, è segno che vi si trova solo del cadmio. Se il precipitato è bruno o nero, dopo averlo disciolto nell'acido nitrico si separa lo zolfo reso libero col mezzo della filtrazione, e si sottopone il liquido alle seguenti prove.

a) Ad un terzo del detto liquido si aggiunge ammoniaca in eccedenza.

α) *Non si produce verun precipitato.* Questo carattere indica l'assenza del piombo e del bismuto, e la presenza del rame, forse anche del cadmio.

(La presenza del rame vien già dimostrata per lo più senza incertezza dal colore azzurro della dissoluzione ammoniacale: quando questo colore non si manifesti, al liquido ammoniacale si aggiunge acido acetico fino a compiuta saturazione, quindi cianuro ferroso-potassico: questo reagente dimostra anche le più piccole tracce di rame, producendo nel liquido un colore bruno rosso chiaro).

Per ricercare se il liquido contiene cadmio si aggiunge alla rimanente dissoluzione nitrica un'eccedente proporzione di carbonato ammonico. Si scalda il miscuglio, quindi si lascia in riposo per qualche tempo. Se con questo mezzo si ottiene un precipitato bianco, è segno che la dissoluzione contiene cadmio. (Si confermerà questa deduzione col disciogliere il precipitato nell'acido idroclorico, e precipitare il cadmio col mezzo del solfido idrico, il quale deve produrre un precipitato giallo).

β) *L'ammoniaca produce un precipitato.* Questo fenomeno indica la presenza del piombo o del bismuto: nello stesso tempo possono trovarsi il rame ed il cadmio. Si filtra il liquido, ed in una metà di esso si cerca il rame (questa ricerca non è necessaria quando il liquido si mostra colorato in azzurro). Nell'altra metà si aggiunge acido idroclorico fino a leggera acidità, e si cerca in essa la presenza del cadmio aggiungendovi un'eccedenza di carbonato ammonico come fu detto alla precedente lettera α.

Per la ricerca del piombo e del bismuto si adopra ciò che rimane di dissoluzione nitrica.

aa) Ad una metà di essa si aggiunge acido solforico debole in quantità non troppo scarsa. Se dopo un tempo più o meno lungo, o tosto, si mostra un precipitato, esso indica la presenza del piombo. (La reazione riesce meglio quando prima di aggiungere l'acido solforico si evapora l'eccedente proporzione di acido nitrico.).

bb) L'altra metà si evapora sino a siccità, quindi vi si aggiungono alcune gocce d'acqua, e secondo la quantità del residuo, una o due gocce d'acido idroclorico: si riscalda il miscuglio, quindi si versa in un tubo da prova pieno d'acqua. Un intorbidamento lattiginoso dimostra la presenza del bismuto (*).

2° Il precipitato dei solfuri metallici non si discioglie compiutamente nell'acido nitrico bollente, ed insieme allo zolfo isolato lascia un precipitato insolubile. Quando il precipitato è pesante e nero, si può quasi con certezza asserire che la sostanza conteneva ossido mercurico. Si lascia che il precipitato si deponga in fondo del liquido. Si separa mediante la filtrazione il liquido in cui vuolsi quindi ricercare il cadmio, il rame, il piombo, il bismuto: una piccola porzione di questo liquido si esplora col solfido idrico per isorgere se esso fornisce un precipitato, nel qual caso la rimanente quantità di questo stesso liquido si sottopone alle ricerche indicate al § 120. 1°.

Si lava il residuo, e si discioglie nell'acqua regia; alla

(*) Per un altro modo di procedere, affine di distinguere tra loro il cadmio, il rame, il piombo ed il bismuto, si consulti la seconda sezione della seconda parte: *Addizioni ed osservazioni al § 120.*

284 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate.* § 121.

dissoluzione si aggiunge poca ammoniaca, in modo che essa conservi una debole reazione acida, e si pone una goccia della medesima su d'una lamina di rame ben pulita. Se vi è mercurio, il rame si copre dopo qualche tempo di una macchia bianca, che collo strofinamento prende la lucentezza metallica, e col calore si dilegua: ovvero, in altro modo, dopo aver aggiunto acido idroclorico alla dissoluzione fatta col mezzo dell'acqua regia, questa si evapora quasi fino a siccità, si allunga quindi con acqua, e vi si aggiunge una dissoluzione di cloruro stannoso; un precipitato bianco da principio, il quale coll'addizione di maggior proporzione di cloruro stannoso diventa grigio, è argomento sicuro della presenza del mercurio.

§ 121.

Ad una piccola porzione del liquido in cui l'acqua idrosolforata non produsse verun precipitato (V. § 118. a.), o che si separò mediante la filtrazione dal precipitato prodotto dal reagente accennato, si aggiunge ammoniaca finchè esso dimostri una debole reazione alcalina; quindi si aggiunge solfuro ammonico, sia che l'ammoniaca abbia prodotto un precipitato, sia che non ne abbia prodotto veruno.

In caso che il liquido non contenga che poco acido idroclorico, epperò dopo l'addizione dell'ammoniaca poco cloruro ammonico, si aggiungerà una proporzione assai considerevole di questo sale prima di versarvi l'ammoniaca od il solfuro ammonico.

- a) Non si produce verun precipitato. Si passi tosto alle ricerche indicate al § 122., perciocchè il liquido non contiene certamente nè ferro, nè nickel, nè cobalto, nè zinco, nè manganese, nè ossido cromatico, nè

allumina, » nè fosfati di terre alcaline, nè ossalato calcico, o baritico, o stronzianico «.

b) Si produce un precipitato.

Si sottopone il liquido rimanente alla stessa operazione che si eseguì su d'una piccola porzione per saggio esplorativo.

4° Il precipitato è bianco. Esso non contiene nè ferro, nè cobalto, nè nickel. In questo caso è d'uopo supporre presenti tutti gli altri metalli che furono accennati al § 121. a., perciocchè i colori poco decisi del solfuro manganoso e dell'ossido cromatico scompaiono in presenza d'una quantità considerevole di un precipitato bianco. Si separa il precipitato mediante la filtrazione; il liquido si conserva per sottoporlo alle ricerche che si trovano indicate al § 122. Si lava il precipitato, si discioglie nell'acido idroclorico (*); la dissoluzione si fa bollire finchè scompaia compiutamente ogni traccia di acido idrosolfurico; si filtra allora la dissoluzione, e vi si aggiunge a gocce una dissoluzione di potassa.

a) Il precipitato formato in sul principio si ridiscioglie compiutamente in un'eccedenza di potassa. Si conchiuderà che la dissoluzione non contiene » nè fosfati ed ossalati delle terre alcaline «, nè manganese, ma che essa contiene allumina od ossido zincico (forse anche ossido cromatico, nel qual caso, se esso ossido si trova in quantità assai considerevole, la dissoluzione potassica si mostra colorata in verde). Si divide questa dissoluzione in due parti: l'una si acidula con acido idroclorico, quindi vi si aggiunge un'eccedenza di ammoniaca, e si scalda alcun poco il miscuglio.

(*) Se la quantità del precipitato è assai piccola, la sua dissoluzione nell'acido idroclorico si fa, nel modo più acconcio, riunendo il precipitato in fondo al filtro col mezzo della bottiglia spruzzante, e quando una buona parte dell'acqua è passata attraverso il filtro, versando sovr'esso alcuno goccio di acido idroclorico.

286 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate. § 121.*

α) Non si produce verun precipitato permanente. È segno che non vi si trova nè ossido cromatico, nè allumina. Alla seconda metà del liquido si aggiunge acqua idrosolfurata: un precipitato bianco indica la presenza dello zinco.

β) Si produce un precipitato permanente. Si filtra: in caso che la dissoluzione alcalina si fosse presentata verde, e la prima dissoluzione avesse mostrato un colore verde, o giallo, o rosso, si deve cercare se vi si contiene ossido cromatico col mezzo del sale di fosforo (V. § 90. b. 6°) (). Al liquido filtrato si aggiunge acqua idrosolfurata: un precipitato bianco indica l'ossido zincico. Per la ricerca dell'allumina si procede nel modo seguente.*

aa) Non si trovò ossido cromatico. In tal caso la presenza dell'allumina è già dimostrata di per sé. Per conferma, si tratterà al cannello il precipitato prodotto dall'ammoniaca (V. § 90. a. 5°).

bb) Si trovò ossido cromatico. In questo caso si fa bollire la seconda metà del liquido alcalino tanto tempo che basti perchè l'ossido cromatico si deponga compiutamente: si filtra il liquido alquanto allungato con acqua, quindi si aggiunge una piccola quantità di acido idroclorico, poi ammoniaca in eccedenza. Se si mostra un precipitato è indizio della presenza dell'allumina. Per conferma si farà un saggio al cannello come abbiamo detto alla lettera precedente aa. Se la separazione dell'ossido cromatico per mezzo della bollizione della dissoluzione

(*) Anche quando il liquido su cui si è istituita l'analisi contiene acido cromatico, si ottiene col mezzo del solfuro ammonico un precipitato di ossido cromatico, a cagione della proprietà riducente del solfido idrico. Si riconosce che tale è il caso, quando dopo l'addizione dell'acqua idrosolfurata si depona zolfo, ed in pari tempo il liquido si colora in verde.

alcalina non succedesse, come può accadere in alcune circostanze, allora è d'uopo raccogliere il precipitato prodotto dall'ammoniaca, e per toglierne l'ossido cromico fonderlo in un crogiuolo con nitro e soda (V. § 90. b. 4°). » L'allumina può, se trovasi da principio combinata coll'acido fosforico, precipitarsi allo stato di fosfato: come ciò si possa riconoscere fu già detto al § 113. 4° α.

- b) Rimane un residuo insolubile nella potassa. Si filtra; il liquido limpido si tratta come fu detto al § 121. 4° α. Il residuo può essere manganese » o un fosfato od un ossalato di una terra alcalina α. Se si colora in bruno al contatto dell'aria questo carattere indica la presenza del manganese: si conferma questa conclusione trattando il precipitato al cannello con la soda (V. § 91. b. 6°).

Quando siasi trovato il manganese, si discioglie il precipitato nell'acido idroclorico, vi si mescola un poco di acido tartarico, quindi ammoniaca in eccedenza. Se non si produce verun precipitato, non si tratta nè di fosfati, nè di ossalati delle terre alcaline: se si produce per l'incontro un precipitato è segno della presenza dei detti sali.

Questo precipitato, od in caso che non siasi trovato manganese, il residuo non solubile nella potassa si lava, quindi si esamina per conoscere se essa non consta che di fosfati o di ossalati delle terre alcaline, o se contiene l'una o l'altra sorta di sali. Per tal fine si procede nella maniera seguente.

Si essica il precipitato, si calcina quindi in una capsula di porcellana, si lascia raffreddare, poi vi si aggiunge acqua, ed acido idroclorico in eccedenza.

α) Il residuo si discioglie senza effervescenza. Si conchiu-

derà che il precipitato non contiene ossalati, ma si fosfati delle terre alcaline. Per maggior prova si proceda colla dissoluzione così operata alla ricerca dell'acido fosforico e delle basi che si trovano combinate con esso acido, come fu detto al § 113. 2° a.

β) *Il residuo si discioglie con effervescenza.* Il precipitato conteneva ossalati di terre alcaline. Si fa bollire la dissoluzione per iscacciare l'acido carbonico, poi vi si aggiunge ammoniaca in eccedenza.

aa) *Non si produce verun precipitato.* È segno che non vi ha acido fosforico, e che il precipitato insolubile nella potassa non consisteva che in ossalati terrosi. In questo caso la dissoluzione saturata con ammoniaca si sottopone alle ricerche indicate al § 122. affine di riconoscere con qual base l'acido ossalico si trovasse combinato.

bb) *Si produce un precipitato.* Questo segno indica che il precipitato insolubile nella potassa conteneva fosfati ed ossalati terrosi. Si filtra; nel liquido si ricercano le basi che erano combinate coll'acido ossalico, come fu detto alla precedente lettera aa. Si lava quindi il precipitato, ed in esso si cerca di constatare la presenza dell'acido fosforico e delle basi colle quali esso era combinato, come fu detto al § 113. 2° a.

2° Il precipitato prodotto dal solfuro ammonico non è bianco. Questo carattere è indizio di cromo, manganese, ferro, nickel, cobalto. Quando il precipitato è nero, o tende a questo colore, è indizio certo della presenza di alcuno dei tre ultimi metalli. In ogni caso è d'uopo por mente che il precipitato può contenere tutti i metalli enumerati al § 121. a. » e le loro combinazioni «. Si filtra, si conserva

il liquido limpido per. ulteriormente esaminarlo secondo ciò che verrà detto al § 122. Si lava accuratamente il precipitato con acqua, a cui siasi aggiunto un poco di solfuro ammonico, e sul precipitato lavato si versa, sul filtro stesso, dell'acido idroclorico debole (una parte d'acido e 5 parti di acqua).

Se il precipitato non si discioglie compiutamente nell'acido idroclorico, e rimane sul filtro un residuo nero, è segno che vi si trova nickel o cobalto. Se al contrario la dissoluzione riesce compiuta, si può giudicare senza esitazione non trovarsi nè l'uno, nè l'altro dei due metalli accennati. Nel primo caso, si prova una porzione del residuo non disciolto dall'acido idroclorico, trattandolo al cannello con borace (V. § 91. d. 7°). Quanto a ciò che rimane dello stesso residuo, si fora il filtro, e col mezzo della bottiglia spruzzante si fa cadere in modo da riunirlo alla dissoluzione idroclorica. Sia che tutto siasi disciolto nell'acido idroclorico, sia che una parte di esso sia rimasta indisciolta, si aggiunge un poco di acido nitrico, e si porta il liquido alla bollizione. Con questo mezzo si disciolgono i solfuri di nickel e di cobalto, ed il ferro che si trova allo stato di ossido ferroso si porta allo stato di ossido ferrico (*).

» Se la sostanza che si prese ad analizzare non era compiutamente solubile nell'acqua o vi era insolubile, o se essa trovavasi in dissoluzione in un acido, sarà d'uopo anzitutto praticare le seguenti ricerche, per riconoscere se essa contenesse fosfati od ossalati delle terre alcaline.

» Ad una piccola porzione della dissoluzione acida, si ag-

(*) Quand'anche nella sostanza che si analizza il ferro si trovasse allo stato di ossido ferrico, il solfuro ottenuto col mezzo del solfuro ammonico corrisponde sempre all'ossido ferroso, atteso che l'ossido ferrico è portato ad un grado inferiore di ossidazione per l'azione del solfido idrico, o del solfuro ammonico (V. § 91. f. 3°, 4°).

giunge ammoniacca, finchè si abbia saturato quasi tutto l'acido libero, in modo però che rimanga una leggera reazione acida; quindi vi si versa una goccia di cloruro ferrico, ed una goccia di cloruro calcico, e poi un eccesso di acetato potassico. Se non si produce verun precipitato è segno che la dissoluzione non contiene nè fosfati, nè ossalati terrosi; se al contrario si osserva formarsi un precipitato, si deve tener conto nelle ulteriori operazioni della presenza dei fosfati e degli ossalati accennati «.

Prima di procedere oltre, è d'uopo ricordare se la dissoluzione che si trattò con solfuro ammonico era incolore o colorata. Nel primo caso si deve credere che il precipitato non contiene cromo: se la dissoluzione era colorata in verde, o giallo, o rosso, ed in genere se essa si presentava colorata, si deve sospettare della presenza del cromo.

a) Il precipitato non contiene nè fosfati, nè ossalati terrosi. Alla dissoluzione operata per mezzo dell'acido idroclorico e nitrico si aggiunge potassa caustica in eccedenza: si fa bollire il miscuglio per qualche tempo, poi si aggiunge acqua e si filtra. Il liquido limpido si divide in due parti: nell'una si versa acqua idrosolforata; nell'altra acido idroclorico fino a leggera acidità, quindi ammoniacca. Se nella prima parte si produce un precipitato bianco, esso indica lo zinco: se l'ammoniaca produce un precipitato fioccoso nella dissoluzione acidulata, è segno della presenza dell'allumina. » Se questa sia combinata coll'acido fosforico o no, si riconoscerà col mezzo delle ricerche indicate al § 113. 4° «.

Il precipitato prodotto mediante la potassa si lava, e si procede oltre nel modo seguente (*).

(*) Quando una proporzione troppo considerevole di ferro rendesse incerti i risultati delle ricerche, quantunque semplici, che siam qui per esporre, si potrà seguire un'altra via la quale sarà indicata al § 121. 2° b. β.

α) Non si ha fondamento per credere alla presenza del cromo.

aa) Una porzione del precipitato si esplora alla fiamma esterna del cannello con soda per ricercarvi la presenza del manganese (V. § 91. b. 6°).

bb) Quando non si abbia già trovato cobalto (V. § 121. 2° sul principio), si prende una seconda porzione del precipitato, e si prova col borace alla fiamma interna del cannello per riconoscervi questo metallo (V. § 91. d. 7°).

cc) Ciò che rimane del precipitato si discioglie nell'acido idroclorico, quindi dopo aver aggiunto alla dissoluzione un poco di acetato potassico, si cerca il ferro col mezzo del cianuro ferroso-potassico. Quando siasi riconosciuto presente questo metallo, affine di stabilire se esso si trovava allo stato di ossido ferroso o di ossido ferrico, si esplora la dissoluzione della sostanza nell'acqua o nell'acido idroclorico (non nell'acido nitrico) col cianuro ferroso-potassico, e col cianuro ferrico-potassico (V. § 91. e. 7° e § 91. f. 6°).

dd) Il rimanente della dissoluzione idroclorica ottenuta nell'operazione precedente (*cc*), se non è bastevolmente acida, si rende tale col mezzo di alcune gocce di acido idroclorico, quindi vi si aggiunge cianuro potassico in eccedenza, poi si fa bollire qualche tempo; si filtra, se è d'uopo, ed al liquido limpido si aggiunge acido solforico debole. Se dopo qualche tempo, o tosto, si produce un precipitato di colore verde chiaro, è indizio che la dissoluzione conteneva nickel (V. § 91. Addizioni ed osserv).

β) Si ha fondamento per credere che la sostanza contiene cromo.

In questo caso si mesce una porzione del precipitato con una parte di soda e tre parti di nitro: si fonde il miscuglio in un crogiuolo di porcellana, si versa la massa fusa su d'una lastra di questa stessa sostanza; quindi la massa raffreddata si fa bollire nel crogiuolo stesso con acqua, e si filtra la dissoluzione.

Si lava il residuo insolubile con acqua, e vi si cercano quindi il manganese, il cobalto, il ferro, il nickel, come fu detto al § 121. 2° a. α. La dissoluzione la quale, se vi è cromo, trovasi colorata in giallo, si acidula con acido acetico, quindi vi si aggiunge acetato piombico. Se vi si produce un precipitato di cromato piombico, sarà argomento certo della presenza del cromo.

b) Il precipitato contiene fosfati ed ossalati terrosi.

α) Una piccola porzione della dissoluzione della sostanza si pone in un tubo da prova, e vi si aggiunge un poco di soprossido manganico (il quale deve essere privo di qualunque traccia di carbonati terrosi, trattato perciò se è d'uopo con acido nitrico debole) ridotto in finissima polvere, e qualche goccia di acido solforico concentrato. Se per tal modo si osserva un'effervescenza per isvolgimento di acido carbonico, si conchiuderà che la dissoluzione contiene acido ossalico. Il miglior modo di convincersi di questo fatto consiste nello scaldare leggermente il miscuglio, tenendo il tubo da prova in cui si opera chiuso col pollice; quando la reazione ha durato per qualche tempo si versa l'acido carbonico (non il liquido) in un altro tubo, inclinando quello in cui si opera sulla bocca del secondo, in cui sia contenuto un poco d'acqua di

calce, la quale si agita quindi insieme col gaz acido carbonico. La produzione di un precipitato (carbonato calcico) è segno certo della presenza di un ossalato.

$\alpha\alpha$) *Non si trovò acido ossalico.* Allora v'ha senza dubbio acido fosforico. Per maggior convincimento, ad una seconda porzione della dissoluzione idroclorica si aggiunge ammoniaca, finchè la più gran parte dell'acido libero sia saturata, quindi vi si aggiunge una goccia di cloruro ferrico, ed una eccedenza di acetato potassico. Se si produce un precipitato, sarà segno confermativo della presenza dell'acido fosforico: si aggiunge allora maggior dose di cloruro ferrico finchè il liquido si colora vivamente in rosso. Si fa bollire per alcun tempo il miscuglio, si filtra, si soprasatura il liquido limpido con ammoniaca, poi si filtra nuovamente e si cercano nel liquido limpido le basi terrose che erano combinate coll'acido fosforico, secondo ciò che fu detto al § 122. ed al § 123.

$\beta\beta$) *Si ha trovato acido ossalico.* In questo caso si ricerca l'acido fosforico, e le terre alcaline che erano combinate con esso e coll'acido ossalico, come alla precedente lettera $\alpha\alpha$, colla differenza, che la porzione di dissoluzione idroclorica che a ciò si destina, si tratta dapprima, facendola bollire per qualche tempo con soprossido manganico per distruggere l'acido ossalico: quindi si filtra, e nel liquido limpido si ricercano le basi.

β) Alla porzione che resta della dissoluzione idroclorica si aggiunge potassa caustica in eccedenza: si fa bollire per alcun tempo, si lascia quindi raffreddare; si allunga con acqua il miscuglio, si filtra, e nel

294 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate. § 121.*

liquido limpido si cercano lo zinco e l'allumina, come fu detto al § 121. 2° a.

Il residuo si discioglie nell'acido idroclorico (il che si può fare o dopo averlo fuso con soda e nitro per riconoscervi il cromo e separarnelo, oppure senza aver preventivamente praticata questa ricerca (V. § 121. 2° a. α . e β .); si evapora la dissoluzione quasi a secco, senza però toccare questo termine; si riprende il residuo con acqua, vi si aggiunge carbonato calcico ottenuto per precipitazione (V. § 35.) in eccedenza: si agita il miscuglio senza scaldarlo, si filtra il liquido da cui si tolsero così i fosfati e gli ossalati terrosi, come pure il ferro, ed al liquido filtrato si aggiunge solfuro ammonico.

$\alpha\alpha$) Non si produce verun precipitato. È segno che il liquido non contiene nè nickel, nè cobalto, nè manganese.

Per riconoscere il ferro, si prende il precipitato raccolto sul filtro, si discioglie nell'acido idroclorico, quindi nella dissoluzione allungata si versa cianuro ferroso-potassico. — Quanto al distinguere in quale stato di ossidazione si ritrovasse il ferro nella dissoluzione, si seguiranno le norme che furono date al § 121. 2° a. α . cc.

$\beta\beta$) Si produce un precipitato di colore rosso incarnato. È segno che non v'è nè nickel, nè cobalto; ma che si trova manganese: si confermerà il fatto col saggio al cannello (V. § 91. b. 6°).

$\gamma\gamma$) Il precipitato è nero. Lo si lava accuratamente, quindi se ne prova una parte al cannello con soda nella fiamma esterna per riconoscervi il manganese: un'altra parte si tratta con borace alla fiamma

Ricerca delle basi. (Calce. Barita. Stronziana). § 122. 295

interna per riconoscervi il cobalto (*). Si discioglie ciò che rimane del precipitato nell'acqua regia, e nella dissoluzione si ricerca il nickel secondo il metodo dato al § 124. 2° a. α. dd. — Quest'ultimo saggio è solo necessario quando si è trovato cobalto: in altri casi la presenza del nickel si dà già a riconoscere al colore nero del precipitato.

§ 122.

Ad una piccola porzione della dissoluzione in cui il solfuro ammonico non ha prodotto verun precipitato, o che si separò col mezzo della filtrazione dal precipitato prodotto dall'accennato reagente, si aggiunge fosfato sodico, ed in caso che essa dissoluzione non sia ancora ammoniacale vi si aggiunge anche ammoniaca, poi si agita il miscuglio.

a) Non si produce verun precipitato. Questo fenomeno indica assenza delle terre alcaline. Allora si evapora una nuova porzione della dissoluzione fino a siccità e si calcina il residuo. Se questo scompare, il liquido non contiene nè potassa, nè soda, e si procede tosto alle ricerche indicate al § 123. Se la calcinazione lascia un residuo, si prende il rimanente della dissoluzione, si evapora fino a secco, si scalda a rosso il residuo e con esso si procede alle ricerche indicate al § 124.

b) Il fosfato sodico e l'ammoniaca producono un precipitato.

Al rimanente liquido si aggiunge sale ammoniaco,

(*) Quando siasi trovato manganese, è conveniente di non procedere alla ricerca del cobalto prima di aver allontanato il solfuro manganoso col mezzo dell'acido acetico: la reazione del cobalto si rende allora più sicura.

quando esso già non contenga di questo sale, quindi un miscuglio di carbonato ammonico e di ammoniaca caustica, e si scalda il miscuglio a lento calore (non però fino alla bollizione), per qualche tempo.

1° Non si produce verun precipitato. Si proceda alle ricerche del § 123. Il liquido non contiene nè calce, nè barita, nè stronziana.

2° Si produce un precipitato. Questo indica calce, o barita, o stronziana. Si filtra, e si conserva il liquido limpido per ricerche da farsi in seguito giusta il § 123. Il precipitato si discioglie in una quantità piccola quanto è possibile di acido idroclorico allungato.

a) Ad una porzione del liquido si aggiunge una dissoluzione di solfato calcico.

α) *Questo reagente, anche dopo una reazione lungamente protratta, non produce verun precipitato.* Si proceda al § 122. 2° b., perciocchè si sarà certo che non vi si trova nè barita, nè stronziana.

β) *La dissoluzione di solfato calcico produce un precipitato.*

aa) *Il precipitato si produce immediatamente.* Esso indica la presenza della barita, con cui però può trovarsi in pari tempo la stronziana.

Si evapora a siccità una porzione della dissoluzione idroclorica del precipitato cagionato dal carbonato ammonico: si fa digerire il residuo con alcool assoluto od almeno concentratissimo: si filtra, e si evapora una porzione del liquido filtrato su d'una lamina di platino.

αα) Non rimane residuo veruno. Si faccia passo immediatamente al § 123.; il precipitato non contiene nè calce, nè stronziana.

ββ) Rimane un residuo. Si divide la dissoluzione

alcoolica in due parti. Una parte si scalda in un piccolo crogiuolo, e si accendono i vapori dell'alcool: se la fiamma si colora in rosso di carmino, sarà segno che il liquido contiene stronziana. Se per l'incontro la fiamma non si colora in rosso, o se questo carattere si mostra in modo ambiguo, allora si prende la seconda porzione della dissoluzione alcoolica, si evapora a secco, si discioglie il residuo in poca acqua, e la dissoluzione si esplora colla dissoluzione di solfato calcico: un precipitato che si formi dopo qualche tempo indica la stronziana.

Si può aver maggior certezza della presenza della barita prendendo una parte della dissoluzione idroclorica supposta contener questa base, aggiungendovi acido idrofluosilicico, e scaldando il miscuglio: quando si trovi barita si osserva dopo qualche tempo formarsi un precipitato cristallino (V. § 89. a. 6°).

bb) *Il precipitato non si produce che dopo qualche tempo.*

Si conchiuderà che la dissoluzione idroclorica non contiene barita, ma contiene stronziana.

- b) Ad un'ultima porzione della dissoluzione idroclorica del precipitato prodotto dal carbonato ammonico resa alcalina col mezzo di un poco di ammoniaca si aggiunge acido ossalico. Se in questa dissoluzione si fossero già trovate la barita e la stronziana (V. § 119. 2° a. β.), è d'uopo precipitare queste due basi col mezzo del solfato potassico, o dell'acido solforico allungato; al liquido filtrato si aggiunge allora ammoniaca ed acido ossalico: se si produce un precipitato esso sarà di ossalato calcico.

§ 123.

Del liquido in cui il carbonato ammonico non produsse verun precipitato (V. § 122. 1°), o che si separò col mezzo della filtrazione dal precipitato prodotto dall'accennato reagente, se ne prendono due piccole porzioni: nell'una si versa un poco di solfato potassico, od alquanto acido solforico allungato; nell'altra si versa ossalato ammonico.

4° Questi reagenti non producono verun precipitato.

Si può allora conchiudere, che il carbonato ammonico ha precipitato compiutamente tutta la barita, la stronziana e la calce: si può allora procedere con franchezza a ricercare la magnesia, prendendo una terza porzione della detta dissoluzione, aggiungendovi fosfato sodico ed agitando il miscuglio con un bastoncino di vetro. Se si produce un precipitato cristallino, questo è segno che indica la magnesia (V. § 89. d. 7°); ciò che rimane del liquido in cui si cercò la magnesia (vi si abbia o no rinvenuta questa base), si evapora fino a siccità, finchè tutti i sali ammoniacali se ne siano discacciati; se non si ha verun residuo, si proceda al § 125.; se uno se ne trova, si vada al § 124.

2° Ambidue i reagenti (o l'uno dei due) producono un precipitato. È segno che il carbonato ammonico non avea compiutamente precipitato la barita, la stronziana, la calce. Quindi a ciò che rimane del liquido, si aggiunge nuovamente carbonato ammonico od ammoniaca, e nuovamente si scalda per qualche tempo. Si separa il liquido col mezzo della filtrazione, e con esso si procede alle ricerche del § 123.

§ 124.

A questo punto rimane a ricercarsi la presenza degli alcali fissi e dell'ammoniaca.

Le combinazioni dei primi sono, con poche eccezioni, solubili nell'acqua: quindi nelle ricerche ordinarie la loro presenza non si suppone possibile, quando si tratta di combinazioni insolubili.

Nel caso in cui si abbia da esaminare una sostanza insolubile nell'acqua, solubile nell'acido idroclorico o nell'acido nitrico, si conserva una parte del liquido in cui il fosfato sodico non ha prodotto verun precipitato (V. § 122. a.), o di quello che non diede verun precipitato col carbonato ammonico (V. § 122. 1°), o di quello in fine che col mezzo della filtrazione si ha separato dal precipitato prodotto dal carbonato ammonico (V. § 122. 2°), per cercare se esso contiene per caso acido fosforico od acido ossalico (V. § 128. 8°).

La ricerca della potassa e della soda si modifica per la presenza della magnesia: perciò è d'uopo distinguere due casi. 1° Non v'ha magnesia. Il residuo calcinato (V. § 122. a. ovvero § 123. 1°) si discioglie in poca acqua, vi si aggiunge dell'alcool, si scalda il miscuglio e si pone fuoco ai vapori alcoolici.

a) La fiamma prende un colore violaceo. Non v'è soda; probabilmente vi esiste potassa.

b) La fiamma si colora in giallo. È segno che vi esiste soda.

Si evapora una parte del liquido sino a siccità, e si conferma la presenza della soda col mezzo del cannello, e col mezzo dell'antimoniato potassico (V. § 88. b.). Si accerta poi la presenza della potassa, disciogliendo il

300 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate.* § 123.

residuo nell'acqua, o se è possibile nell'alcool, dividendo la dissoluzione in due parti, versando nell'una dell'acido tartarico, e nell'altra del cloruro platinico: se vi è potassa, il primo reagente produce, dopo un tempo breve o lungo, un precipitato incolore granoso cristallino; il secondo un precipitato giallo (V. § 88. a.).

2° La sostanza contiene magnesia. Il residuo ottenuto al § 123. 1°, e calcinato si discioglie nell'acqua: vi si versa allora acqua di barita (barita caustica) o solfuro baritico, finchè non si produca più verun precipitato: si fa bollire il miscuglio, si filtra; al liquido limpido si aggiunge un miscuglio di carbonato ammonico e di un poco di ammoniaca caustica; si scalda per qualche tempo a dolce calore, poi si filtra; si evapora il liquido limpido; si calcina il residuo per iscacciarne i sali ammoniacali, e col residuo si procede alle operazioni indicate al § 124. 1°.

§ 125.

Rimane ora a cercarsi l'ammoniaca. Alla sostanza, solida o disciolta, si aggiunge una dissoluzione di potassa caustica concentrata, e si scalda il miscuglio: se il prodotto gassoso di questa reazione tramanda l'odore ammoniacale, riconduce al colore azzurro la carta rossa del tornasole, e produce vapori bianchi quando s'incontri con vapori d'acido idroclorico, si conchiuderà che esso è ammoniaca. Meglio è ancora mescolare il corpo da esplorarsi con un'eccedente proporzione di idrato calcico e poca acqua, perciocchè la dissoluzione potassica ordinariamente fornisce di per sè un poco di ammoniaca quando si porta alla bollizione.

Combinazioni nelle quali si suppongono esistenti al tempo stesso tutte le basi, tutti gli acidi, tutti i metalli, e tutti i metalloidi che più frequentemente s'incontrano.

A. 1° SOSTANZE SOLUBILI NELL'ACQUA.

RICERCA DEGLI ACIDI, O DEI CORPI CHE NE FANNO LE VECI.

I. La sostanza non contiene acidi organici.

§ 126.

1° Per quanto riguarda la ricerca degli acidi dell'arsenico, dell'acido carbonico, dell'acido idrosolforico, e dell'acido cromatico, si consultino le cose dette al § 111. 1° e 2°.

2° Ad una porzione della dissoluzione si aggiunge nitrato baritico, ed in caso che essa sia acida, si aggiunge un poco di ammoniaca, fino a che essa sia compiutamente neutra.

a) Non si produce verun precipitato. È segno che la dissoluzione non contiene nè acido solforico, nè acido fosforico, nè acido borico, nè acido cromatico, nè acido silicico, nè acido ossalico, nè acido arsenioso od arsenico (*). Si proceda tosto al n° 3°.

b) Si produce un precipitato. Si aggiunge acqua alla dissoluzione, quindi acido idroclorico: se il precipitato non si ridiscioglie, o si ridiscioglie solo parzialmente, è segno che la dissoluzione conteneva acido solforico.

3° Ad una porzione della dissoluzione si aggiunge nitrato argenteo. Prima di ciò è d'uopo neutralizzarla esatta-

(*) Se il liquido contiene un sale ammoniacale, il carattere indicato non è sufficiente per asserire che la dissoluzione non contiene acido ossalico, nè acido arsenioso od arsenico, nè soprattutto acido borico, perciocchè i sali baritici di questi acidi, in presenza di un sale ammoniacale, non sono affatto insolubili nell'acqua.

302 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate.* § 126.

mente, se acida con ammoniaca, se alcalina con acido nitrico (*).

a) Non si produce verun precipitato. Si proceda tosto al numero 4°. Si conchiuderà che la dissoluzione non contiene nè cloro, nè iodio, nè cianogene, nè acido fosforico, nè acido silicico, nè acido ossalico, nè acido cromico; e se la dissoluzione non è troppo allungata si può dire altresì che essa non contiene acido borico.

b) Si produce un precipitato. Si osservi quale è il colore del precipitato, poi si aggiunga acido nitrico.

α) *Il precipitato si discioglie compiutamente.* Si proceda oltre al numero 4°. Questo segno indica che non v'ha nè cloro, nè iodio, nè cianogene.

β) *Rimane un residuo insolubile.* Esso indica cloro, o iodio, o cianogene. Si lava il precipitato, e si pone a digerire nell'ammoniaca.

αα) *Rimane un residuo giallognolo.* Esso è di ioduro argentario. Come si possa col mezzo dell'amido riconoscere la presenza dell'iodio, si disse al § 103.

c. Si filtra; al liquido limpido si aggiunge un'eccedenza di acido nitrico: se per tal modo si produce un precipitato è segno di cianogene o di cloro. Questo precipitato si tratterà nel modo seguente.

bb) *Non rimane verun residuo.* È segno che la dissoluzione contiene cloro o cianogene, e che non contiene iodio. Alla dissoluzione ammoniacale si aggiunge acido nitrico in eccedenza. — Prima di cercare nel precipitato il cloro ed il cianogene, si cerca nella dissoluzione della sostanza, se vi si può

(*) Questa operazione riesce facile, e non richiede molto tempo, quando l'acido nitrico, o l'ammoniaca, che si destina alla saturazione, siasi allungata con molt'acqua.

direttamente rinvenire il cianogene, e perciò se è d'uopo ricercare cloro e cianogene nel precipitato. Ad una porzione della dissoluzione si aggiunge un sale ferroso-ferrico, quindi acido idroclorico: se si manifesta un precipitato azzurro, è segno che vi ha cianogene (*). Se non si produce verun precipitato o coloramento azzurro, si conchiuderà che il precipitato disciolto dall'ammoniaca non era che di cloruro argentario. Quando si trovasse che la dissoluzione contiene cianogene, si lava il precipitato argentario, si distacca ancor umido dal filtro, si essica in un crogiuolo di porcellana, poi si calcina. Il cloruro argentario si fonde soltanto: il cianuro argentario si decompone formando un poco di paracianuro argentario. Sulla massa rimanente dopo la calcinazione si pone un pezzetto di zinco, poi vi si affonde un poco d'acqua, e poco acido solforico: quando lo svolgimento dell'idrogene ha cessato si filtra il liquido assai dilungato con acqua, ed in esso si trova facilmente il cloro col mezzo del nitrato argentario.

4° Nella dissoluzione acquosa della sostanza si cerca se esiste l'acido nitrico, aggiungendovi un poco di dissoluzione di indaco, e qualche goccia d'acido solforico, e facendo bollire il miscuglio, ovvero aggiungendo alla dissoluzione un terzo del suo volume di acido solforico concentrato, ed un cristallo di solfato ferroso. Se la dissoluzione contiene acido nitrico, l'indaco si decolora, ed il cristallo di solfato ferroso si circonda di una zona bruna (V. § 104. a.).

(*) Se l'acido idrocianico si trovasse nella dissoluzione allo stato di libertà, il che si può riconoscere all'odore, sarebbe necessario di saturarlo con potassa prima di aggiungervi il sale di ferro. Che poi il cianogene non possa essere dimostrato dai sali argenterici in alcune combinazioni (cianuro mercurico) è cosa che fu già detta al § 103. d.

504 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate. § 126.*

Rimane a questo punto che si dirigano le ricerche a scoprire l'acido fosforico, l'acido borico, l'acido silicico, l'acido ossalico, e l'acido cromatico, le quali ricerche però allora solo sono necessarie, quando il cloruro baritico, ed il nitrato argentario hanno prodotto un precipitato nella dissoluzione neutra: si ricorra alle osservazioni fatte al § 126.

2° a.

- 5° Se il precipitato prodotto dal nitrato argentario era giallognolo, si ha gran fondamento di credere che esso contiene acido fosforico. Per riconoscere tal cosa, ad una porzione del liquido si aggiunge ammoniaca in eccedenza; se si produce un precipitato, si filtra il liquido, quindi vi si aggiunge cloruro ammonico, e solfato magnesico. Se vi si produce un precipitato cristallino, sarà indizio della presenza dell'acido fosforico. Più sensibile sarà però la reazione che abbiamo indicata al § 104. a. 8°, col mezzo del cloruro ferrico e dell'acetato potassico.
- 6° Su d'una porzione della sostanza da esaminarsi si versa alcool, quindi acido solforico; il miscuglio si scalda in un piccol crogiuolo, poi si accende il vapore alcoolico. Una fiamma verde indica l'acido borico. Se la sostanza contiene rame, è d'uopo che questo metallo si elimini col mezzo della bollizione con un'eccedenza di potassa, o col mezzo del solfido idrico (*).
- 7° Se la dissoluzione è rossa o gialla, e se l'addizione dell'acido idroclorico la colora in rosso, e se il precipitato prodotto nella dissoluzione neutra dal nitrato argentario ha un colore rosso di porpora, si conchiuderà che essa contiene acido cromatico.

(*) Se la sostanza da analizzarsi non fosse solida, ma una dissoluzione, non dovressi direttamente mescolarvi l'alcool e l'acido solforico, ma sarà necessario evaporare fino a secco, ed operare col residuo ottenuto: se così non si opera è facile che l'acido borico non si discopra.

8° Quanto all'acido silicico, si cerca di riconoscerlo come fu detto al § 102. b. 2°.

9° L'acido ossalico si riconosce aggiungendo alla dissoluzione, resa neutra se è d'uopo con un po' di ammoniaca, una dissoluzione di solfato calcico. Se esiste l'acido ossalico si produrrà un precipitato bianco insolubile nell'acido acetico.

Più raramente, è vero, ma qualche volta si presentano le combinazioni dell'acido clorico, e quelle del bromo e del fluorio. Si riconoscerebbe facilmente il primo alla pronta deflagrazione che il sale fuso produce col carbone (V. § 108. A. I. 2° c.); meglio però introducendo una porzione del sale allo stato solido in un tubetto da prova, fondendolo, ed introducendo nel tubo uno stecchetto di legno la cui punta sia incandescente, il quale se la sostanza contiene acido clorico, si accenderà prontamente. Il residuo poi, disciolto nell'acqua, darà col nitrato argentario un precipitato di cloruro argentario. Oltre a ciò si riconoscerà l'acido clorico ponendo qualche piccol pezzo della sostanza entro l'acido solforico concentrato (V. § 104. b. 8°), ovvero fondendone un poco con cianuro potassico (V. § 104. b. 4°). — Il riconoscere i bromuri metallici è cosa assai semplice quando non v'è in pari tempo verun ioduro. Come in tal caso si possa giungere a scoprire con certezza la presenza del bromo, fu detto più sopra al § 103. — Per riconoscere il fluorio, sono in ogni caso da reputarsi ottimi i metodi che abbiamo esposti al § 101. d. 4° e 6°.

Combinazioni nelle quali si suppongono esistenti al tempo stesso tutte le basi, tutti gli acidi, tutti i metalli e tutti i metalloidi che più frequentemente s'incontrano.

M. 1° SOSTANZE SOLUBILI NELL'ACQUA.

DETERMINAZIONE DEGLI ACIDI, O DEI CORPI CHE NE FANNO LE VECI.

II. La sostanza contiene acidi organici.

§ 127.

- 1° Nella ricerca delle basi si saranno già rinvenuti l'acido cromico, e gli acidi dell'arsenico: per distinguere questi ultimi l'uno dall'altro si consultino le addizioni ed osservazioni al § 97.
- 2° Ad una porzione della sostanza si aggiunge acido idroclorico: se si produce un precipitato, il quale scaldato su di una lamina di platino si riduca in vapori, spanda l'odore conosciuto dell'acido benzoico, e si disperda così in parte od in totalità si giudicherà della presenza di quest'acido. Se poi l'acido idroclorico produce un'effervescenza, questa dovrà ascriversi alla presenza dell'acido carbonico o dell'acido idrosolforico (V. § 444. 2°).
- 3° Si aggiunge ad una porzione di sostanza tanto di ammoniaca che basta per darle una debole reazione alcalina: si filtra se è d'uopo, quindi al liquido limpido si aggiunge cloruro baritico, e si scalda il miscuglio fino alla bollizione. In caso che l'acido idroclorico abbia prodotto un precipitato, dovrassi sottoporre il liquido filtrato alle ricerche seguenti.
 - a) Il cloruro baritico non ha prodotto nissun precipitato. È segno che la sostanza non contiene nè acido solforico, nè acido fosforico, nè acido cromico, nè acido silicio, nè acido citrico, nè acido borico, nè acido arsenioso od arsenico, nè acido ossalico, nè infine

acido tartarico: quindi nelle ricerche ulteriori non sarà più d'uopo supporne la presenza. Quanto agli ultimi sei degli accennati acidi, si consultino le cose dette nella nota al § 126. 2° a.

b) Il cloruro baritico ha prodotto un precipitato. Al liquido contenente il precipitato si aggiunge acido idroclorico.

α) Il precipitato si ridiscioglie. Non contiene acido solforico.

β) Il precipitato non si ridiscioglie. È segno che esso contiene acido solforico.

4° Ad una porzione della dissoluzione (se è d'uopo resa affatto neutra con l'addizione di qualche goccia di ammoniaca o di acido nitrico V. la nota (*) alla pag. 302), si aggiunge nitrato argentario.

a) Non si produce verun precipitato. È indizio che la sostanza non contiene nè acido fosforico, nè acido borico, nè acido cromatico, nè acido silicico, nè acido ossalico, nè acido tartarico, nè acido citrico. Nelle indagini ulteriori non si dovrà dunque più supporre possibile la presenza di questi acidi.

b) Si produce un precipitato.

α) Il precipitato è giallo biancastro.

Si fa bollire una parte del liquido col precipitato che vi sta sospeso. Se vi si osserva una pronta e compiuta riduzione dell'argento è segno della presenza dell'acido formico. Si confermerà la presenza di questo acido col mezzo del nitrato mercurioso (V. § 407. b.): del resto si consulti l'osservazione posta al fine del numero 4°.

Sul rimanente del precipitato sospeso nel liquido si versa acido nitrico; se esso si ridiscioglie, è segno che esso non contiene nè cloro, nè iodio, nè cia-

nogene. Se esso non si discioglie compiutamente, si cercheranno i detti corpi alogeni nel residuo insolubile nell'acido nitrico, giusta quanto fu esposto al § 126. 3° *b. β.*

β) Il precipitato prodotto dal nitrato argentario è di color rosso di porpora. È indizio della presenza dell'acido cromatico. Quando il liquido contenesse in pari tempo acido arsenico, si confermerà la presenza dell'acido cromatico, aggiungendo acetato piombico ad un'altra porzione della dissoluzione, la quale per tal modo formerà un precipitato giallo se vi si contiene l'acido cromatico: quanto al cloruro, ioduro, cianuro argentario, i quali possono trovarsi nel precipitato rosso, si cercherà di dimostrarne la presenza o l'assenza secondo ciò che fu detto al § 126. 3° *b.*

Quando il liquido contiene acido cromatico, la presenza dell'acido formico non si può dimostrare fuori d'ogni dubbio per mezzo della riduzione dell'argento o del mercurio: per tal fine non rimane altra via che distillare la sostanza insieme ad acido solforico. Si satura il liquido distillato, quindi si tratta con cloruro ferrico, il quale si colora così in rosso; ovvero vi si aggiunge nitrato argentario (V. § 107. *b.*).

3° Se il cloruro baritico ed il nitrato argentario hanno dato ambedue un precipitato, si cercherà nella sostanza l'acido fosforico come fu detto al § 126. 5°, e l'acido silicico come fu detto al § 102. *b. 2°.*

6° Si evapora a secco una porzione della dissoluzione, dopo averla saturata dapprima con potassa semprechè essa abbia una reazione acida. Al residuo (od alla sostanza stessa se essa si presenta naturalmente allo stato solido) posto in un tubo da prova si aggiunge un poco d'alcool ed un terzo del volume di questo liquido di acido solforico concentrato:

il miscuglio si scalda fino alla bollizione. Se si svolge odore di etere acetico, sarà segno della presenza dell'acido acetico: questo odore si può ordinariamente sentire più chiaramente quando si lascia raffreddare il miscuglio dopo la bollizione, e quindi si agita. Si versa quindi il miscuglio in un crogiuolino, poi si scalda, e si accendono i vapori alcoolici; se la loro fiamma si presenta colorata in verde è indizio di acido borico.

7° Una piccola porzione della dissoluzione della sostanza si rende alcalina coll'aggiungervi qualche goccia di ammoniaca: si filtra, quindi vi si aggiunge cloruro calcico: si agita il miscuglio, e si lascia in reazione per 10 o 20 minuti. In caso che la dissoluzione fosse neutra, vi si aggiunge un poco di cloruro ammonico prima di versarvi il cloruro calcico.

a) Non si produce verun precipitato nè tosto, nè dopo qualche tempo. Si conchiuderà che la sostanza non contiene nè acido ossalico, nè acido tartarico. Si proceda immediatamente al numero 8°.

b) Il cloruro calcico produce un precipitato od immediatamente, o dopo qualche tempo. Si filtra il miscuglio: il liquido limpido si pone in disparte per sottoporlo alle ricerche indicate al numero 8°.

Il precipitato lavato si fa digerire e si agita con una dissoluzione di potassa caustica allungata, senza però riscaldare il miscuglio: si filtra dopo qualche tempo, quindi il liquido si fa bollire. Quando per tal mezzo si produca un precipitato, si avrà come segno della presenza dell'acido tartarico.

Ad una parte della dissoluzione della sostanza a cui siasi aggiunto se è d'uopo un poco di ammoniaca per farla affatto neutra, si aggiunge una dissoluzione di solfato calcico. Se si manifesta un precipitato, che non si di-

sciolga nell'acido acetico, ma che si disciolga facilmente nell'acido idroclorico, sarà segno della presenza dell'acido ossalico.

8° Il liquido in cui il cloruro calcico non ha prodotto verun precipitato, o che si separò col mezzo della filtrazione dal precipitato prodotto da questo reagente (in tal caso è d'uopo aggiungervi nuova dose di cloruro calcico), si mescola con un poco di alcool.

a) Non si produce verun precipitato. È segno che la sostanza non contiene nè acido citrico, nè acido malico. Si proceda tosto alle ricerche del numero 9°.

b) Si produce un precipitato. Si filtra il miscuglio: col liquido filtrato si passa alle ricerche del numero 9°. Il precipitato raccolto sul filtro e lavato con un poco di alcool si tratta nel modo seguente.

Si discioglie in una quantità quanto più puossi piccola di acido idroclorico debole sul filtro stesso; al liquido filtrato si aggiunge ammoniaca, fino a debole reazione alcalina, e quindi si fa bollire per qualche tempo.

α) Il liquido si conserva chiaro. È segno che esso non contiene acido citrico, e contiene acido malico.

Al liquido si aggiunge nuovo alcool; il precipitato calcico si calcina: se esso contiene acido malico, si colora in nero decomponendosi, e si converte in carbonato calcico. Per maggior certezza si cerca l'acido malico col mezzo dell'acetato piombico (V. § 103. c. 3°).

β) Il liquido fornisce un precipitato denso e bianco. Questo fenomeno indica la presenza dell'acido citrico. Si filtra il liquido bollente, e col liquido limpido si praticano le ricerche necessarie per iscoprire l'acido malico, come alla precedente lettera α.

9° Al liquido filtrato ottenuto nelle ricerche del n° 8° b., od al liquido in cui l'alcool non ha prodotto verun precipitato

(V. § 127. 8° a.), dopo aver discacciato l'alcool col mezzo del calore ed averlo saturato compiutamente con acido idroclorico, si aggiunge cloruro ferrico. Se non si osserva formazione di un precipitato bruno chiaro e fioccoso, non si deve credere alla presenza nè dell'acido succinico, nè dell'acido benzoico. Se si produce un precipitato, e se nelle ricerche superiormente indicate non si ha trovato acido benzoico, il precipitato dipende dalla presenza dell'acido succinico. In caso che si fosse già rinvenuto l'acido benzoico nella sostanza, si filtra; il precipitato lavato si fa digerire con ammoniacca in eccedenza, si filtra nuovamente, si evapora la dissoluzione ammoniacale, e vi si cerca l'acido succinico col mezzo dell'alcool e del cloruro baritico (si ricorra alle aggiunte ed osservazioni al § 106.).

10° Quanto all'acido nitrico, si cercherà di scoprirne la presenza seguendo il metodo indicato al § 126. 4°.

Combinazioni nelle quali si suppongono esistenti al tempo stesso tutte le basi, tutti gli acidi, tutti i metalli e tutti i metalloidi che più frequentemente s'incontrano.

**A. 2° SOSTANZE INSOLUBILI NELL'ACQUA,
SOLUBILI NELL'ACIDO IDROCLORICO, O NELL'ACIDO NITRICO.
RICERCA DEGLI ACIDI E DEI CORPI CHE NE FANNO LE VECI.**

I. La sostanza non contiene acidi organici.

§ 128.

Quando si tratta di tali sostanze, vi si debbono supporre presenti tutti gli acidi indicati al § 126., ad eccezione dell'acido clorico. Nel corso delle operazioni che siamo per descrivere non si cerca di constatare la presenza delle combinazioni del cianogene (V. il § 131.).

4° In riguardo agli acidi arsenioso ed arsenico, carbonico, idrosolforico e cromatico si seguiranno le norme del § 144. 2°.

512 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate. § 128.*

2° Si fa bollire una porzione della sostanza con acido nitrico, e si separa per mezzo della filtrazione il residuo insolubile, se però ve ne ha uno.

a) Se dalla reazione dell'acido nitrico nasce un'effervescenza, essa può dipendere da acido carbonico, ovvero da ossido nitrico. Il primo si riconosce nel modo descritto al § 102. a. 3°. Il secondo indica per l'ordinario un solfuro.

b) Si svolgono vapori violacei che fanno azzurro l'amido. Essi indicano il iodio.

3° Ad una porzione della dissoluzione della sostanza nell'acido nitrico, si aggiunge nitrato argenteo.

a) Non si produce verun precipitato. È segno che non vi è cloro. Si proceda al numero seguente 4°.

b) Si produce un precipitato. Si filtra il liquido, si lava il precipitato e si fa digerire con ammoniaca: se esso si discioglie in totalità od in parte, è segno che vi è cloro.

4° Una porzione della sostanza si fa bollire con acido idroclorico: si filtra se è d'uopo, si allunga la dissoluzione con acqua, e si aggiunge ad una parte del liquido una dissoluzione di cloruro baritico. Se si osserva formarsi un precipitato, esso è indizio di acido solforico.

5° Un'altra porzione della dissoluzione idroclorica si impiega per cercarvi la presenza dell'acido nitrico col mezzo dell'indaco, e col mezzo del solfato ferroso (V. § 126. 4°). In molti casi si riconosce tosto la presenza dell'acido nitrico al deflagrare della sostanza quando si tratta al cannello sul carbone.

6° Se le ricerche del § 128. 2° non hanno ancora dimostrata la presenza dell'iodio, si prenderà una porzione della sostanza, e si scaldereà con acido solforico concentrato. Se si tratta di qualche ioduro si scorgeranno vapori violacei, i quali tingeranno l'amido in azzurro (V. § 103. c. 7°).

7° Si cercherà l'acido borico trattando una porzione della sostanza con acido solforico ed alcool (V. § 101. b. 3°).

8° Per ricercare l'acido fosforico e l'acido ossalico (i quali però si saranno già riconosciuti nella ricerca delle basi, quando essi fossero combinati colla barita, colla stronziana e colla calce, e per quanto spetta l'acido fosforico, anche colla magnesia) si adoprerà il liquido filtrato, da cui si sono eliminati i metalli (V. § 124.), e vi si dimostreranno i due acidi, seguendo il metodo che fu descritto al § 125. 5° e 9°.

10° L'acido silicico si cercherà secondo il metodo indicato al § 102. b. 3°.

Per ciò che spetta le combinazioni di bromo e fluorio, e quali però si incontrano più raramente, si consulti il 126. verso il fine.

*Combinazioni nelle quali si suppongono esistenti al tempo stesso
le basi, tutti gli acidi, tutti i metalli ed i metalloidi
che più frequentemente s'incontrano.*

A. 2° SOSTANZE INSOLUBILI NELL'ACQUA,
SOLUBILI NELL'ACIDO IDROCLORICO, O NELL'ACIDO NITRICO.
TABELLA DEGLI ACIDI E DEI CORPI CHE NE FANNO LE VECI.

II. La sostanza contiene acidi organici.

§ 129.

1° Per gli acidi carbonico, arsenioso, arsenico, solforico, niobico, borico, cromico, silicico, come pure pel cloro e l'iodio e per lo zolfo si instituiranno le ricerche che sono indicate al § 128. Per l'acido acetico, quelle del 27. 6°. Pel cianogene, si consultino le cose dette all'inizio del § 128.

514 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate.* § 130.

2° Si discioglie una parte della sostanza nell'acido idroclorico, si filtra per separare il residuo se uno ve ne ha, in cui si cerca l'acido benzoico, come fu detto al § 127. 2°. Al liquido filtrato si aggiunge carbonato potassico in eccedenza, e si fa bollire il miscuglio per qualche tempo. Si separa tosto il liquido dal precipitato così prodotto, si satura il medesimo con acido idroclorico allungato, e vi si cerca l'acido fosforico e l'acido ossalico, secondo ciò che fu detto al § 126. 5° e 9°; gli acidi tartarico, citrico, malico, succinico e benzoico seguendo le norme date al § 127. 7°, 8° e 9°.

Combinazioni nelle quali si suppongono esistenti al tempo stesso tutte le basi, tutti gli acidi, tutti i metalli ed i metalloidi che più frequentemente s'incontrano.

**B. SOSTANZE INSOLUBILI O POCO SOLUBILI NELL'ACQUA
E NELL'ACIDO IDROCLORICO.
RICERCA DELLE BASI, DEGLI ACIDI E DEI METALLOIDI.**

§ 130.

Sotto questo titolo si debbono comprendere le seguenti combinazioni.

I solfati baritico, stronzianico, calcico; il cloruro argentario, il cloruro piombico, il solfato piombico, il solfuro mercurioso ed il solfuro mercurico, il cloruro mercurioso, alcuni ferrocianuri metallici, alcuni solfuri metallici, l'acido silicico, lo zolfo, il carbone. Oltre alle accennate sostanze, debbonsi pure annoverare alcune combinazioni acide degli acidi dell'arsenico, le quali però, nei miscugli o nelle combinazioni che più spesso si presentano nella farmacia e nelle arti, debbono assai raramente incontrarsi, come altresì la modificazione insolubile dell'ossido cromico, l'ossido stannico cal-

cinato ed il fluoruro calcico. Per amore di chiarezza non esporremo qui che l'andamento delle ricerche necessarie per riconoscere la presenza delle prime tra le dette sostanze: faremo quindi una menzione apposita delle reazioni di quelle che sono più rare, e del modo di riconoscerle.

Quanto ai cianuri metallici insolubili, si consulti il § 131.

A) La sostanza è bianca. Essa può in tal caso contenere solfato baritico, solfato stronzianico, solfato calcico, solfato piombico, cloruro piombico, cloruro argenteo, cloruro mercurioso, acido silicico, zolfo.

Non si dovrà credere alla presenza del solfato calcico, che quando esso si sarà rinvenuto nella dissoluzione acquosa: parimente non si dovrà credere presente il piombo, che quando se ne avranno trovati indizi nella stessa dissoluzione.

1° Si scalderà una porzione della sostanza sulla lamina di platino, e si farà in modo che la fiamma della lampada venga a toccarla. Se si sente l'odore d'acido solforoso, si conchiuderà che vi è zolfo; e se non rimane residuo, che è zolfo puro. Se il calore fosse assai forte si volatilizzerebbe anche il cloruro mercurioso: ma la presenza di questo corpo si riconosce facilmente all'aspetto della sostanza che si sottopone alla calcinazione.

2° Su d'una piccolissima porzione di sostanza si versa solfuro ammonico.

a) *Essa rimane bianca.* Si proceda al § 130. 3°, perciocchè si avrà certezza che non si tratta di verun metallo.

b) *Essa si colora in nero.* Questo carattere indica senza dubbio un sale metallico; quindi o cloruro mercurioso, o cloruro argenteo, o cloruro piombico, o solfato piombico. Oltre a ciò la sostanza può ancora contenere tutte

le altre combinazioni accennate alla lettera A. La separazione ulteriore di tutte queste combinazioni debb'essere condotta diversamente secondo che v'ha o non v'ha piombo: perciò prima di intraprendere ulteriori ricerche si procederà nel modo seguente.

Una piccola porzione della sostanza si mescola con soda, e si espone alla fiamma interna del cannello. Se si ottiene un globulo metallico che nella fiamma esterna si ossida e copre il carbone di un'incrostazione gialla, si avrà certezza della presenza del piombo.

α) La sostanza contiene adunque piombo.

aa) Si fonde la più gran parte della sostanza, seccata dapprima se è d'uopo, con 3 parti di soda secca e 3 parti di cianuro potassico in un piccolo crogiuolo di porcellana sulla lampada a spirito di vino. La massa si fonde assai facilmente; tiensi la medesima in fusione per qualche tempo; quando essa è fredda, si fa bollire con acqua, si filtra, e si lava il residuo. La più gran parte del liquido filtrato si satura con acido idroclorico, e se ne esplora una porzione con cloruro baritico; un precipitato indica la presenza dell'acido solforico, perciò di un solfato. (Se col saturare il liquido con acido idroclorico si manifesta un precipitato (acido silicico) si diluisce il liquido con acqua e si filtra se è d'uopo prima di cercarvi l'acido solforico). Il rimanente della dissoluzione saturata con acido idroclorico si evapora a siccità e si tratta il residuo ottenuto con acqua distillata. Se si ottiene un residuo, questo è di acido silicico: esso deve allora dare colla soda ad una buona fiamma del cannello un vetro trasparente. — La porzione della dissoluzione filtrata, non saturata con acido idro-

clorico si acidula con acido nitrico, si fa bollire finchè ogni odore di acido idrocianico sia scomparso, quindi vi si aggiunge nitrato argenteo: se si produce un precipitato di cloruro argenteo, è segno che la sostanza insolubile nell'acqua e nell'acido idroclorico conteneva un cloruro metallico (supposto sempre che i reagenti siano affatto privi di cloro, e che la sostanza siasi compiutamente lavata). — Il residuo della massa fusa con soda e cianuro potassico, insolubile nell'acqua e diligentemente lavato, si tratta con acido acetico. Se esso si discioglie parzialmente con effervescenza è segno che la sostanza conteneva solfati terrosi. — Se non si osserva effervescenza è certo che la sostanza non conteneva solfati terrosi: il residuo non disciolto dall'acido acetico si tratta con acido nitrico, e si procede con questa dissoluzione alle ricerche, che saranno esposte tra poco. — Supposto adunque che siasi osservata un'effervescenza, si esplorerà una porzione della dissoluzione acetica col mezzo del solfido idrico; se si produce un precipitato nero (solfuro piombico) si elimina da tutta la dissoluzione acetica il piombo con lo stesso reagente, e si procede con esso ad ulteriori ricerche, concentrando il liquido filtrato se è d'uopo per mezzo dell'evaporazione, e seguendo le norme date al § 122. incominciando dal n° 2° a. Se il liquido esplorato col mezzo del solfido idrico non dà precipitato, si procederà colla rimanente porzione dello stesso liquido alle ricerche indicate al § 122. 2° a. — Il residuo che non fu disciolto dall'acido acetico, si tratta con acido nitrico; una parte della dissoluzione si evapora per iscacciare l'eccesso d'acido, quindi col mezzo del-

l'acido solforico vi si cerca il piombo; nell'altra porzione si cerca l'argento col mezzo dell'acido idroclorico. — Se l'acido nitrico lascia un residuo insolubile, esso dipende da una parte di acido silicico che non fu disciolto, o da qualche porzione di solfati terrosi che non fu compiutamente decomposta.

bb) Una metà di quanto resta della sostanza si fa bollire con carbonato potassico. Se il suo colore bianco si cangia in grigio o nero, si conchiuderà che essa contiene cloruro mercurioso. Per conferma si prende l'altra metà della stessa sostanza, e mista con carbonato sodico secco si scalda in un tubo di vetro (V. § 93. b. 8°).

β) La sostanza non contiene piombo.

Sulla medesima si versa solfuro ammonico in eccedenza, si lascia in digestione per qualche tempo, si filtra il liquido, si lava il residuo, e si tratta con acido nitrico.

aa) Tutto si discioglie, anche lo zolfo che si è separato.

Si conchiuderà che la sostanza non conteneva che cloruro argentario. A conferma del che, si cercherà l'argento nella dissoluzione nitrica col mezzo dell'acido idroclorico: per riconoscere quindi il cloro si versa nella dissoluzione contenente solfuro ammonico un'eccedenza di acido nitrico: si fa bollire il miscuglio per discacciarne l'acido idrosolforico, si separa lo zolfo che si trova isolato col mezzo della filtrazione, e si cerca il cloro col nitrato argentario.

bb) Oltre allo zolfo che si trova isolato rimane un residuo insolubile.

αα) Il residuo è nero. Esso indica la presenza del mercurio. Si filtra, e si cerca nel liquido

limpido l'argento: quanto al residuo nero, si tratta a caldo con acqua regia: se ha luogo una dissoluzione compiuta, anche dello zolfo che si separò da principio, è segno che la sostanza non contiene nè solfati terrosi, nè selce; se rimane un residuo bianco, si laverà e si praticheranno su di esso le ricerche indicate al § 430. A. 3°. La dissoluzione operata col mezzo dell'acqua regia si esplorerà colla lamina di rame, e col cloruro stannoso per confermarvi la presenza del mercurio (V. § 420. 2°). Il cloro contenuto nella dissoluzione fatta col mezzo del solfuro ammonico vi si dimostrerà come fu detto alla precedente lettera *aa*.

(§?) *Il residuo non disciolto dall'acido nitrico non è nero. È segno che non contiene mercurio. Con esso si proceda alle ulteriori ricerche, come verrà detto al prossimo n° 3°.*

3° Questo residuo, o quello di cui fu fatta menzione al § 430. A. 2° *a.*, si fonde in un crogiuolo di platino, od anche di porcellana con sei parti di un miscuglio di parti uguali di carbonato sodico secco, e di cianuro potassico: meglio è però fonderlo in un crogiuolo di platino con 4 parti di carbonato potassico-sodico sulla fiamma della lampada a doppia corrente d'aria; si discioglie quindi la massa fusa con acqua, e con essa si fa bollire. Si filtra e si lava il residuo insolubile se pure uno ve ne ha, finchè il cloruro baritico non produca più verun precipitato nell'acqua di lavatura, la quale non devesi riunire alla dissoluzione filtrata. Nella detta dissoluzione si versa acido idroclorico fino a saturazione, poi se ne prova una piccola porzione per vedere se il cloruro baritico vi produce un precipitato: se tale è il caso, è segno che il residuo conteneva solfati di terre

320 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate. § 130.*

alcaline. Il rimanente di questa dissoluzione si evapora a secco; si calcina il residuo, e si lava con acqua; se rimane qualche corpo insolubile esso è di acido silicico.

4° Il residuo insolubile ottenuto mediante la lisciviazione della massa fusa con carbonato sodico-potassico, o con soda e cianuro potassico, indica solfati di terre alcaline. Dopo averlo compiutamente lavato, vi si affonde acido idroclorico; se esso si discioglie con effervescenza, sia tutto sia in parte, è segno che conferma la presenza dei solfati delle terre alcaline: la dissoluzione idroclorica si sottopone alle ricerche del § 122. incominciando dal numero 2° *a*. Se l'acido idroclorico lascia un residuo insolubile, esso dipende da selce, la quale non fu disciolta dalla massa alcalina fusa, ovvero da solfati terrosi non compiutamente decomposti.

B) La sostanza non è bianca. Il colore può già condurre a conchidure intorno alla sua natura (cinnabro, solfuro arsenioso od arsenico).

1° Si cerca lo zolfo come al § 130. *A.* 1°.

2° Alla più gran parte della sostanza si aggiunge acqua regia, e con essa si fa bollire; si filtra ancor calda la dissoluzione; in caso che un poco di zolfo rimanga isolato, si fa bollire ancora con acqua, poi si filtra e si riunisce questo liquido al primo: si evaporano i liquidi riuniti fino a secco, si ridiscioglie il residuo con poca acqua, ed in una piccola porzione di questa dissoluzione si cerca il piombo con l'acido solforico; in un'altra si cerca il mercurio con la lamina di rame. (Quando nella ricerca delle basi si avesse come al § 109. impiegata una dissoluzione idroclorica, sarà d'uopo cercare secondo il metodo ordinario i metalli nella dissoluzione fatta col mezzo dell'acqua regia, perciocchè molti solfuri metallici vi possono essere disciolti, i quali sono o poco solubili od insolubili nell'acido idroclorico).

3° Se l'acqua regia ha lasciato un residuo oltre un poco di zolfo isolato e non disciolto, lo si laverà accuratamente. Quando si tratta di una sostanza contenente una combinazione di piombo, la lavatura deve continuarsi con acqua bollente fintanto che il liquido filtrato non si colori più in nero pel solfuro ammonico.

a) Il residuo lasciato dall'acqua regia è bianco. Se ne prova una porzione con solfuro ammonico.

α) *Esso diventa nero.* Si sottopone tutto il residuo rimanente all'azione del solfuro ammonico, e si procede oltre come al § 130. A. 2° b. β.

β) *Il residuo rimane bianco.* Col rimanente si procede ad altre ricerche, come al § 130. A. 3°.

b) Il residuo insolubile nell'acqua regia è nero. Esso indica la presenza del carbone, sia carbone vegetale, sia carbone fossile, o nero d'ossa, o grafita, ecc. Un tal residuo si pone in un piccolo cucchiaino di platino, e vi si brucia coll'aiuto, se è d'uopo, della fiamma del cannello. Se la combustione lascia un residuo, o non è compiuta (grafita), deve ancora far passo alle ricerche atte a svelare il cloruro argenteo, i solfati delle terre alcaline e l'acido silicico: si tratterà quindi il residuo come fu detto al § 130. B. 3° a. α.

Tra gli acidi ed i corpi elettronegativi, oltre gli accennati possono ancora trovarsi il cloro e l'acido solforico. Per riconoscere l'uno e l'altro, si prende ciò che ancora rimane del residuo insolubile nell'acido idroclorico, si lascia in digestione con solfuro ammonico e si filtra: si satura una parte del liquido filtrato con acido idroclorico, e col cloruro baritico vi si cerca l'acido solforico: un'altra parte si satura con acido nitrico, e col nitrato argenteo vi si cerca il cloro.

Gli ossidi insolubili di stagno e di cromo si rico-

522 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate.* § 131.

noscono al cannello. Il primo trattato colla soda e col cianuro potassico sul carbone alla fiamma riducente dà un globetto metallico molle, e non copre il carbone di veruna incrostazione. L'ossido cromico, facile d'altronde a riconoscersi al suo colore verde, si tratta con sale di fosforo (V. § 90. b. 6°), ovvero si fonde con soda e nitro (V. § 90. b. 5°). I sali insolubili degli acidi dell'arsenico si riconoscono dal lato dell'acido al cannello, e mediante la riduzione in un tubetto (V. § 97. d.): per ricercarne le basi è d'uopo decomporli col mezzo della bollizione con acido solforico concentrato. — Il fluoruro calcico si riconosce decomponendolo con acido solforico concentrato in un crogiuolo di platino: il fluorio si manifesta per la sua proprietà di corrodere il vetro; la calce rimane allo stato di solfato.

Aleune altre combinazioni si rendono insolubili negli acidi sotto l'influenza di un forte calore; ma il tenerne discorso sarebbe cosa oltre lo scopo nostro.

§ 131.

Procedimento particolare per decomporre i cianuri, ed i ferrocianuri ecc., insolubili nell'acqua ().*

Essendo che nel trattare secondo i metodi ordinari di analisi qualitativa le combinazioni delle quali siamo per dire, sovente si osservano fenomeni così anomali che facilmente si può per essi cadere in errore, e la loro dissoluzione negli acidi sovente non riesce che incompiuta, così nella loro analisi meglio è seguire la strada che qui segneremo.

(*) Prima di eseguire praticamente i saggi analitici che qui si descriveranno, l'alunno prenda esatta conoscenza di quanto abbiamo detto nelle Osservazioni ad. § 131. della seconda sezione.

Si lava la sostanza con acqua per separarne tutte le parti solubili in questo veicolo, quindi si fa bollire con una dissoluzione di potassa assai concentrata: dopo qualche minuto di bollizione si aggiunge al miscuglio un poco di carbonato potassico, e si continua ancora per qualche tempo la bollizione.

a) Si ottiene una dissoluzione compiuta. In tal caso si ha certezza che la sostanza non contiene nè terre alcaline, nè nickel, nè cadmio, nè bismuto, nè argento. Alla dissoluzione potassica si aggiunge acqua idrosolfata in eccedenza.

α) *Non si produce verun precipitato permanente.* È segno che la dissoluzione potassica non contiene nè zinco, nè piombo, nè rame (*). Alla dissoluzione alcalina si aggiunge acido nitrico finchè esso abbia una reazione acida: quindi se essa non ha ben manifesto l'odore di solfido idrico, vi si aggiunge nuova acqua idrosolfata in eccedenza.

aa) *Non si produce verun precipitato.* È segno che non v'ha nè mercurio, nè stagno, nè arsenico, nè antimonio, nè oro, nè platino. In tal caso non si può supporre l'esistenza di altri corpi oltre l'allumina, e quei metalli i quali formano col cianogene radicali composti. Si prende una piccola porzione della dissoluzione e con un sale ferroso-ferrico si prova se essa contiene acido idrocianico. Il rimanente della dissoluzione si evapora fino a siccità, e si scalda il residuo fino alla fusione. La massa fusa ponsi in una capsula di porcellana, e si fa bollire

(*) Abbiamo posto il rame fra quei metalli i cui ossidi sono solubili nella potassa caustica, per la ragione che l'idrato del suo ossido resta per modo sospeso e diviso sottilmente in una dissoluzione concentrata di potassa, che nè pel riposo, nè per la bollizione non si precipita, talchè il liquido che ne risulta colorato in azzurro, al vederlo, non puossi distinguere da una vera dissoluzione.

324 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate. § 151.*

con acqua; nel residuo si cercano il ferro, il manganese, il cobalto, l'allumina: alla dissoluzione si aggiunge acetato potassico, quindi vi si cerca coll'acetato piombico l'acido cromatico (il cromo contenuto per avventura nella sostanza trovasi a questo punto tutto allo stato di acido cromatico), e quindi tutti gli altri acidi i quali possono trovarvisi, secondo il metodo indicato al § 126.

bb) Si produce un precipitato. Si separa colla filtrazione, ed in esso si cercano il mercurio ed i metalli del sesto gruppo, giusta quanto fu detto al § 118. 3°. Nel liquido filtrato si cercano il cianogene, l'allumina, il ferro, il manganese, il cobalto, il cromo, e gli acidi, a norma del § 134. *a. α. aa.*

β) Si produce un precipitato. Si filtra: il precipitato si discioglie nell'acido nitrico, e si procede con questa dissoluzione ad ulteriori ricerche, seguendo la scorta del § 117. III., ponendo mente, che non vi si possono trovare che zinco, piombo, rame (e mercurio). Col liquido filtrato si procede come fu detto al § 131. *a. α.*

b) Rimane un residuo insolubile nella potassa. Vi si aggiunge acqua, con cui si fa nuovamente bollire; si filtra: il residuo insolubile si discioglie, e secondo ciò che fu detto al § 109. A. 2°, si sottopone ad ulteriori ricerche. Colla dissoluzione potassica si procede come fu detto al § 131. *a.*

§ 132.

Regole generali per riconoscere i corpi inorganici quando si trovano misti a sostanze organiche, le quali per colore, o consistenza od altra loro proprietà, ostano all'impiego dei reagenti, o mascherano i fenomeni che essi producono.

Come fu già detto nell'introduzione, i casi di tal fatta sono così svariati, che non è possibile indicare modi di operare che a ciascuno di essi si convengano. Accenneremo per conseguenza in questo paragrafo solo quei metodi, i quali possono applicarsi al maggior numero dei casi, lasciando a chi si applica a lavori pratici il modificarli a seconda delle circostanze.

1° La sostanza si discioglie nell'acqua: la dissoluzione ha però un colore oscuro, od una consistenza mucosa.

- a) Una porzione della dissoluzione si fa bollire con acido idroclorico, e vi si aggiunge clorato potassico, finchè essa divenga fluida ed incolore: si scalda il miscuglio finchè l'odore di cloro sia scomparso, poi vi si aggiunge acqua, e si filtra: con questo liquido si procede secondo il metodo ordinario d'analisi, cominciando dal § 118. (46).
- b) Si fa bollire un'altra porzione del liquido con acido nitrico; si filtra, e nel liquido limpido si cercano l'argento, la potassa, e l'acido idroclorico. La decomposizione delle materie coloranti, mucose, ecc., col mezzo

(46) La decomposizione delle sostanze organiche col mezzo dell'acido idroclorico e del clorato potassico si faccia sempre con molta precauzione, perciocchè se troppo attiva risulta la reazione, può prodursi una quantità considerevole di acido cloroso, il quale detuona con violenza: si abbia per regola di operar sempre in un ampio vaso come una capsula, e star sulle guardie per la possibilità delle detuonazioni, le quali anche con questo riguardo possono cagionare proiezioni di sostanza. 7.

326 *Analisi propr. detta. — Combinaz. complicate. § 132.*

dell'acido nitrico devesi sempre preferire alle altre ogni qual volta essa possa riuscire compiutamente.

- c) Procedendo nel modo precedente, potrebbe accadere che non si rinvenissero, quantunque esistenti, l'allumina e l'ossido cromico. Se si ha fondamento per credere alla loro presenza sarà meglio prendere una terza porzione della sostanza, e farla dellagrarare con nitro e carbonato sodico, e trattare con acqua la massa fusa: l'allumina si trova allora come residuo insolubile; l'ossido cromico trovasi disciolto allo stato di acido cromico.

2° La sostanza non si discioglie, o si discioglie soltanto parzialmente nell'acqua bollente. Si filtra la dissoluzione acquosa: e con essa si procede alle ricerche del § 117., e se è d'uopo decolorarla a quelle del § 132. 1°. — Se la dissoluzione non può essere filtrata si operi come fu detto al § 132. 2° c. — Il residuo non disciolto può essere di varia natura.

- a) Esso è una sostanza grassa. È d'uopo eliminarlo per mezzo dell'etere; quindi si opera come al § 109.
- b) Esso è resinoso. Invece dell'etere si adopera l'alcool, od i due liquidi allo stesso tempo.
- c) Esso è di altra natura, per esempio fibrina, ecc. Si essica, quindi se ne tritura una porzione in un mortaio con tre o quattro volte il suo peso di puro nitrato potassico; il miscuglio si fa deflagrare a poco a poco in un crogiuolo scaldato a roventezza: il residuo si sottopone alle ricerche indicate al § 109. A. Una seconda parte del residuo insolubile si fa bollire con acqua regia: nel liquido filtrato si cerca il mercurio. In una terza porzione del residuo insolubile si cerca l'ammoniaca, siccome fu detto al § 125.

§ 133.

IV. RICERCA CONFERMATIVA.

Quando seguendo l'andamento che abbiamo descritto si abbia riconosciuto quali sono le basi, gli acidi, ed i corpi elettronegativi componenti una sostanza, egli è sovente necessario, in alcuni casi utile, di sottoporre ad una disamina critica i risultati ottenuti. Talvolta la cosa non presenta difficoltà, quando cioè i corpi rinvenuti possiedono reazioni così caratteristiche, che per esse la loro presenza si dimostra in modo sicuro, anche quando essi trovansi in piccola quantità ed in compagnia di molti altri. In tali casi basta per giungere a più compiuta certezza riprodurre le dette reazioni caratteristiche operando con quantità maggiori della sostanza analizzata. — Trattandosi però di altri corpi, mancano sovente reazioni così fatte; conseguentemente in tali casi, per confermare i risultati ottenuti, dobbiamo ricercare se le reazioni dalle quali fummo condotti a giudicare della presenza di un corpo non possono aver origine da verun'altra cagione. Quanto spesso, per esempio, non avviene che in una sostanza trovasi ammoniacca pel solo fatto che l'aria del laboratorio è impregnata di questo gaz? o che si trovi allumina perchè la dissoluzione potassica essendo impura, si intorbida per l'addizione del cloruro ammonico, ecc.?

Però, conciossiachè le reazioni le quali ci servono alla critica dei risultati dell'analisi, e le precauzioni che debbonsi avere nell'impiego dei reagenti, e finalmente i saggi da istituirsi sui reagenti stessi per riconoscerne la purezza furono già superiormente indicati, lasceremo a ciascuno l'incarico di ritrovare il modo di confermare nei diversi casi i risultati dell'analisi, perchè il ritornare su questi particolari sembrerebbe ripetizione di cose già dette.

SEZIONE SECONDA.

DICHIARAZIONE DEL PROCEDIMENTO PRATICO PER L'ANALISI QUALITATIVA.

ADDIZIONI ED OSSERVAZIONI.

I. OSSERVAZIONI INTORNO AL SAGGIO ESPLORATIVO.

Al § 108.

La contemplazione delle proprietà fisiche di un corpo, principalmente quando non si tratta di un miscuglio, può in molti casi, siccome fu già detto, condurre a conclusioni sicure intorno alla sua natura. Se per esempio si tratta di un corpo bianco, si ha certezza che esso non è cinnabro; se di un corpo assai leggero, che esso non è un composto piombico, ecc. Tali conclusioni ci guidano sovente assai presto allo scopo, ed è utile, e da consigliarsi, che se ne tenga conto, purchè si deducono soltanto in modo generico: che se si volesse dare a tali conclusioni una maggiore importanza, si badi che molte sono le opinioni preconcepite, le quali ci guidano a falsi risultamenti, chiudendoci gli occhi su quelle reazioni che vengono in seguito ad opporvisi.

Per riconoscere in qual modo si comporti una sostanza ad una temperatura elevata, si possono adoperare in molti casi, in luogo di un cucchiarino di ferro, piccoli tubi della lunghezza di due o tre pollici chiusi all'uno dei capi: tali tubi presentano il vantaggio, che operando in essi non si corre rischio di non isorgere la presenza di un corpo volatile, di una sostanza organica, ecc., e che più facilmente vi si può giudicare della natura dei corpi che si cimentano al fuoco. Però, siccome ad ogni saggio è d'uopo adoperare un nuovo tubo, così finchè l'alunno pratica analisi per suo esercizio, sarà più economico, e più comodo che esso si serva del cucchiaino di ferro.

Relativamente ai saggi esplorativi da farsi al cannello, è d'uopo avvertire, che l'alunno non deve esser molto confidente nei saggi così eseguiti, fintanto che egli non abbia acquistata l'abitudine a tal sorta di ricerche, ed un modo giusto di giudicare dall'inspezione dei fenomeni così prodotti. Egli accade spesso, che quando da una leggera incrostazione prodotta sul carbone si vuol giudicare positivamente della presenza di un metallo, ovvero dal non isorgere indizio di metallo ridotto o di colorazione colla dissoluzione di cobalto ecc., si conchiude non trattarsi di tale o tal altro corpo, si cada in errore, e non si scopra qualcuno dei componenti della sostanza che si esamina; perciocchè i fenomeni sono, è vero, per lo più indizii sicuri, ma il produrli non è sempre facil cosa, e spesso essi vengono modificati da circostanze accidentali.

Finalmente è d'uopo aggiungere, aver l'esperienza dimostrato, che spesso gli alunni, per risparmio di tempo e di lavoro, trascurano i saggi esplorativi, colla speranza che facendo passo immediatamente all'analisi propriamente detta, essi siano già in grado di riconoscere la natura di una sostanza. Invece di dimostrare quanto improvvido sia questo consiglio, io osserverò per modo di esempio, accader sovente che per tal cagione un principiante si affanni per lo spazio di più ore a ricercare l'uno dopo l'altro tutti gli acidi organici, finchè poi trovi che la sostanza non ne contiene alcuno; e ciò per risparmiare tempo e lavoro!

II. OSSERVAZIONI INTORNO ALLA DISSOLUZIONE DEI CORPI ECC.

Al § 109.

Quando si considerano le classi accennate al § 109., nelle quali abbiamo ordinati i corpi che si presentano più frequentemente (ad eccezione dei metalli) secondo il modo loro di comportarsi coi diversi dissolventi, esse paiono distinte e carat-

terizzate in modo più assoluto che esse veramente non sono. La qual cosa dipende da che alcuni corpi trovansi, per così dire, sul limite che separa l'una classe dall'altra (quelli che sono *difficilmente solubili*), il che conduce spesso i principianti in errore. Egli è perciò necessario che si dicano qui alcune cose in proposito.

Egli è difficilissimo lo stabilire con certezza quali corpi debbano dirsi solubili, quali insolubili nell'acqua: perchè lento è il passaggio dagli uni agli altri, ed il numero di quelli che sono difficilmente solubili è assai considerevole. Il solfato calcico, per esempio, può considerarsi come intermedio tra i solubili e gli insolubili, perchè disciogliesi in 464 volte il suo peso d'acqua, e nella sua dissoluzione acquosa i reagenti sensibili dei quali ci serviamo, dimostrano con certezza la presenza della calce e dell'acido solforico.

Quando si evapora qualche goccia di un liquido sulla lamina di platino per riconoscere se esso contiene qualche sostanza solida in dissoluzione, ottiensì sovente un residuo tenuissimo, il quale può lasciare incerto intorno alle conclusioni che dalla sua presenza si debbono dedurre. In questo caso si esplori in primo luogo la reazione del liquido col mezzo della carta di tornasole, quindi ad una porzione dello stesso liquido si aggiunga una goccia di cloruro baritico, e ad un'altra porzione si aggiunga carbonato potassico. Se questi reagenti non producono verun cangiamento nel liquido, e esso era neutro, non è più necessario il ricercarvi nè gli acidi, nè le basi. Si può infatti in tal caso aver certezza, che il corpo che produsse il residuo lasciato dal liquido evaporato, si troverà più facilmente nella parte della sostanza da analizzarsi, che è insolubile nell'acqua; essendo che le basi e gli acidi, i quali formano composti difficilmente solubili nell'acqua, sono anche in piccolissime proporzioni dimostrati dai reagenti superiormente accennati.

Se l'acqua tiene qualche corpo in dissoluzione, sarà conveniente che il principiante vi ricerchi le basi e gli acidi, perciocchè per tal modo si giunge più facilmente e con più certezza a riconoscere la natura della sostanza da analizzarsi: per tal modo si evita di ripetere le indagini sulla dissoluzione operata a favore degli acidi, ed incontrarvi le stesse combinazioni che si trovano nella dissoluzione acquosa.

Con alcune eccezioni, sono insolubili nell'acqua e solubili nell'acido idroclorico e nell'acido nitrico i fosfati, gli arseniati, gli arseniti, i borati, i carbonati e gli ossalati delle terre e degli ossidi metallici; molti tartrati, citrati, malati, benzoati e succinati; gli ossidi ed i solfuri dei metalli pesanti; l'allumina, la magnesia, e molti ioduri e cianuri metallici, ecc. Queste combinazioni però sono quasi tutte decomposte, se non dall'acido idroclorico allungato, almeno dallo stesso acido concentrato e bollente. (Vedansi le eccezioni al § 130.). Da queste decomposizioni nascono prodotti insolubili quando v'ha ossido argentario, e prodotti poco solubili quando v'ha ossido mercurioso e piombo. La cosa non è più tale, quando si adopra acido nitrico; perciò sovente accade che col mezzo di questo acido si ottenga una dissoluzione compiuta, quando essa non ha potuto ottenersi col mezzo dell'acido idroclorico. L'acido nitrico per l'incontro lascia come residuo insolubile, oltre i corpi insolubili negli acidi semplici, l'ossido antimoleonico, l'ossido stannico, il soprossido piombico, e discioglie molti altri più o meno compiutamente. Se perciò la sostanza non si discioglie intieramente nell'acido nitrico (compreso lo zolfo che si trovasse per avventura isolato), si è naturalmente condotto a ricorrere alla dissoluzione idroclorica: così la terza classe che abbiamo stabilita, dei corpi insolubili nell'acqua e negli acidi semplici, trovasi almeno da questo lato esattamente circoscritta.

Riguardo alla dissoluzione dei metalli e delle leghe, egli è

352 *Parte seconda. — Sezione II. Dal § 110. al § 152.*

da avvertire, che quando tali corpi fannosi bollire con acido nitrico sovente si formano precipitati bianchi, anche senza che vi si trovi stagno od antimonio: così fatti precipitati, quantunque si presentino sotto un aspetto affatto loro particolare, sono tuttavia sovente dai principianti scambiati cogli ossidi stannico ed antimonico: essi sono soltanto nitrati, poco solubili nell'acido nitrico, ed assai solubili nell'acqua. Prima adunque che dall'apparire di un residuo bianco insolubile si conchiuda della presenza dello stagno e dell'antimonio, si cerchi se esso si discioglie per avventura nell'acqua.

III. OSSERVAZIONI ALL'ANALISI PROPRIAMENTE DETTA.

Dal § 110. al § 132.

A. Sguardo generale sul modo sistematico di procedere nell'analisi, e dichiarazione del medesimo.

A. RICERCA DELLE BASI.

Nella terza sezione della prima parte, in cui abbiamo trattato del modo di comportarsi dei corpi riguardo ai reagenti, abbiamo divise le basi in 6 gruppi, ed a suo luogo abbiám detto come queste basi si distinguano e si separino l'una dall'altra nel modo più acconcio. Questi gruppi sono in generale gli stessi nei quali abbiamo ripartite le basi nel descrivere l'andamento dell'analisi qualitativa. Su questa distribuzione dei metalli in gruppi, e sulla maniera di riconoscerli così distribuiti, si fonda ciò che abbiám detto dal § 117. fino al § 125. sull'andamento dell'analisi delle combinazioni, nelle quali si suppongono esistere allo stesso tempo tutte le basi, delle quali ci siam proposto da principio di discorrere. Fu solo nostro intendimento quello di dare una guida pratica, che insegnasse come si debba procedere ogni volta che si voglia veramente fare un'analisi. Per tal fine abbiám colà ommesso a bello studio ciò che non era affatto necessario per

intendere teoricamente i procedimenti che volevamo descrivere, e che avrebbe impedito, che in breve tempo si potesse abbracciare con un colpo d'occhio tutta la loro successione, perciocchè chiarezza e facilità ad essere compreso nel suo tutto, sono qualità indispensabili di un lavoro, perchè esso sia fecondo di buoni risultati. Noi pertanto porremo in questo luogo quanto si riferisce alla separazione dei corpi in gruppi, come chiave del procedimento pratico che abbiamo descritto. Per quanto spetta al modo di conoscere una ad una le basi, rimandiamo a quanto abbiain detto dal § 88. al 97. nelle *Addizioni ed osservazioni*.

I reagenti generali, dei quali ci serviamo nel corso di una analisi per classificare le basi in gruppi, sono l'acido idroclorico, l'acido idrosolforico, il solfuro ammonico ed il carbonato ammonico: essi vengono adoperati l'uno dopo dell'altro nell'ordine in cui li abbiamo enumerati. Il solfuro ammonico serve a doppio fine.

Poniamo anzitutto che si abbia una dissoluzione di tutte le basi, di acido arsenioso e di fosfato calcico; cioè di tutti i corpi, dei quali abbiamo supposta l'esistenza quando abbiamo descritto il modo di procedere per riconoscere le basi. (Il fosfato calcico ci serve di tipo di quei sali terrosi i quali si disciolgono negli acidi, e che l'ammoniaca precipita dalla dissoluzione senza alterarne la composizione).

Il cloro non forma composti insolubili che coll'argento e col mercurio. Il cloruro piombico è poco solubile nell'acqua.

Il cloruro di mercurio insolubile corrisponde all'ossido mercurioso.

Alla dissoluzione adunque aggiungiamo

1° acido idroclorico:

in tal modo allontaniamo dalla dissoluzione gli ossidi metallici della prima sezione del quinto gruppo, cioè l'ossido

argentico e l'ossido mercurioso. Secondo la concentrazione della dissoluzione si può precipitare una porzione del piombo allo stato di cloruro: la separazione di questo composto non è cosa essenziale, perciocchè rimane sempre nella dissoluzione tanto di piombo, che basta per riconoscerlo.

L'acido idrosolfurico precipita compiutamente, da una dissoluzione contenente un acido minerale, gli ossidi del quinto e del sesto gruppo. La ragione di questa precipitazione sta in ciò che l'affinità dei radicali degli accennati ossidi per lo zolfo, congiunta a quella dell'ossigene per l'idrogene, è così grande che supera quella che tiene in combinazione il metallo coll'ossigene, congiunta a quella che unisce l'ossido all'acido, quantunque esso sia tra gli acidi forti, e si trovi anche in eccedenza. Tutte le altre basi non sono in tali circostanze precipitate; quelle del primo, del secondo e del terzo gruppo, perchè i loro radicali non formano solfuri insolubili nell'acqua; quelle del quarto gruppo, perchè l'affinità del loro metallo per lo zolfo, congiunta a quella dell'ossigene per l'idrogene, non è bastevolmente energica per vincere quella del metallo per l'ossigene, e dell'ossido per un acido forte, quando questo trovasi in eccedenza.

In conseguenza di ciò, alla nostra dissoluzione, da cui per mezzo dell'acido idroclorico abbiamo separato l'argento e l'ossido mercurioso, ed in cui trovasi un'eccedenza d'acido idroclorico, aggiungiamo

2° acido idrosolfurico,

in tal guisa separiamo dalla medesima i rimanenti ossidi del quinto e quelli del sesto gruppo perciò gli ossidi piombico, mercurico, ramico, bismutico, cadmico, aurico, platinico, stannoso, stannico, antimonico, e gli acidi arsenioso ed arsenico. Gli altri ossidi restano nella dissoluzione, o quali essi vi si trovavano, o dopo essere passati

ad un grado inferiore di ossidazione, come per esempio avviene dell'ossido ferrico, dell'acido cromatico, ecc.

I solfuri corrispondenti agli ossidi del sesto gruppo hanno la proprietà di combinarsi coi solfuri elettropositivi (solfuri alcalini) e formare solfosali solubili nell'acqua. I solfuri corrispondenti agli ossidi del quinto gruppo non possiedono la stessa proprietà. Se adunque noi trattiamo i solfuri tutti insieme, quali furono prodotti col mezzo dell'acido idrosolfurico con

3° solfuro ammonico, o con solfuro potassico,

rimarranno senza disciogliersi i solfuri mercurico, piombico, ramico, bismutico e cadmico; gli altri solfuri metallici si discioglieranno allo stato di solfuri aurico-ammonico, platinico-ammonico, antimonico-ammonico, stannoso-ammonico, arsenioso-ammonico, arsenico-ammonico, od aurico-potassico, platinico-potassico, ecc. L'aggiunzione di un acido a questa dissoluzione ne li precipiterà o senza mutazione veruna, o ad un grado superiore di solforazione (il che vale pel solfuro stannoso, il quale si precipita allo stato di solfuro stannico, prendendo dal solfuro ammonico una nuova porzione di zolfo). L'acido idroclorico in fatti decompone il solfosale; la solfobase (solfuro ammonico o solfuro potassico), reagendo cogli elementi dell'acqua che si decompone, si converte in un'ossibase (ossido di ammonio o di potassio) ed in acido idrosolfurico: la prima si combina coll'acido aggiunto, il secondo si sprigiona. Il solfuro elettronegativo reso per tal modo libero, si precipita (se l'acido è un idracido, il suo radicale si combina con l'ammonio, il suo idrogene collo zolfo). Nello stesso tempo si separa dello zolfo, perciocchè il solfuro ammonico ne contiene sempre un eccesso: questa circostanza rende sempre il colore del precipitato dei solfuri metallici più chiaro che non sarebbe altrimenti: al che è sempre d'uopo por mente.

Tra gli ossidi che contenevansi nella dissoluzione, vi rimasero non precipitati dal solfido idrico gli alcali, le terre alcaline, l'allumina, l'ossido cromatico, perciocchè le loro combinazioni collo zolfo sono solubili nell'acqua, o perchè i loro sali non subiscono modificazione alcuna dal solfido idrico: gli ossidi del quarto gruppo si sarebbero precipitati se non l'avesse impedito la presenza dell'acido libero, perciocchè i solfuri che loro corrispondono sono insolubili nell'acqua. Se adunque togliamo di mezzo la causa per cui essi non si precipitarono, cioè l'acido libero, rendendo la dissoluzione alcalina, quindi aggiungendovi acqua idrosolforata, o versando nella dissoluzione

4° solfuro ammonico,

il qual reagente riunisce in sè l'alcali ed il solfido idrico, si precipiteranno i solfuri corrispondenti agli ossidi del quarto gruppo, perciò si avrà precipitazione dei solfuri di ferro, di manganese, di cobalto, di nickel, di zinco. Con essi si avranno precipitati altresì l'allumina, l'ossido cromatico, il fosfato calcico, per la ragione che l'affinità dell'ossido ammonico per gli acidi dei sali cromatici od alluminici, o per l'acido che tiene in dissoluzione il fosfato calcico, produce decomposizione d'acqua, per cui il solfuro ammonico si converte in ossido ammonico ed acido idrosolforico; il primo si combina coll'acido; il solfido idrico, incapace di combinarsi con gli ossidi alluminici e cromatici, o col fosfato calcico, si svolge: gli ossidi ed il sale calcico si precipitano.

Nella dissoluzione non rimangono più a questo punto che le terre alcaline, e gli alcali. I carbonati neutri delle prime sono insolubili nell'acqua, quelli delle seconde sono solubili. Alla dissoluzione aggiungiamo

5° carbonato ammonico,

e riscaldiamo il miscuglio per decomporre i bicarbonati i quali si fossero per avventura prodotti: in tal modo si dovrebbero precipitare tutte le terre alcaline combinate coll'acido carbonico: la qual cosa è vera soltanto in riguardo alla barita, alla stronziana ed alla calce: quanto alla magnesia dobbiamo ritenere che essa, per la sua grande tendenza a formare sali doppi coi sali ammoniaci, non si precipita che in parte, e non si precipita punto quando vi sia presente un sale ammonico; per evitare questa cagione di incertezza, prima di aggiungere carbonato ammonico si aggiunge cloruro ammonico, che osta compiutamente alla precipitazione della magnesia.

Nella dissoluzione abbiamo ora la magnesia e gli alcali. Della presenza della prima ci accertiamo col mezzo del fosfato sodico e dell'ammoniaca. Però per separare questa base scegliamo un'altra via, affine di evitare l'inconveniente di introdurre acido fosforico nella dissoluzione, il quale renderebbe difficili le ulteriori operazioni. La magnesia pura è insolubile nell'acqua: per iscacciare l'ammoniaca si evapora la dissoluzione, e si calcina il residuo: poi si ridiscioglie la massa calcinata nell'acqua, e si precipita la magnesia col mezzo della barita. La dissoluzione ritiene gli alcali, il sale baritico solubile formatosi, e l'eccedenza di barita. L'aggiunta di carbonato ammonico separa la barita; rimangono nella dissoluzione gli alcali ed il sale ammonico formatosi: si scaccia quest'ultimo coll'evaporazione e la calcinazione del residuo, e non si hanno più che gli alcali. — Questo metodo di separare la barita è migliore di quello che consiste nel precipitarla coll'acido solforico; perciocchè per esso gli alcali rimangono allo stato di cloruro, il che rende più facile il riconoscerli ed il separarli.

Per la ricerca dell'ammoniaca, è chiaro doversi istituire una ricerca a parte.

B. RICERCA DEGLI ACIDI.

Prima di procedere alla ricerca degli acidi o dei corpi elettronegativi, si consideri quali tra essi possono trovarsi presenti nella sostanza da analizzarsi; del che si potrà giudicare ponendo mente alla natura delle basi rinvenute, ed alla classe a cui la sostanza stessa appartiene in conseguenza della sua solubilità. Per tal modo si evitano ricerche le quali sarebbero inutili. Per questo fine la tabella che trovasi nell'appendice sarà di grande utilità pei principianti.

I reagenti dei quali facciamo uso nella ricerca degli acidi sono, come risulta dalle cose superiormente dette, per gli acidi inorganici il cloruro baritico ed il nitrato argentario, per gli acidi organici il cloruro calcico ed il cloruro ferrico. Prima di procedere alle operazioni analitiche, è d'uopo riconoscere se la sostanza contiene solo acidi inorganici o solo acidi organici, o gli uni e gli altri ad un tempo. — Nella ricerca delle basi i reagenti comuni ci servono a separare gli uni dagli altri i corpi appartenenti a differenti gruppi: per gli acidi ci serviamo dei reagenti comuni in altro modo, cioè solo per convincerci della presenza o dell'assenza degli acidi appartenenti a differenti gruppi.

Qui, come quando abbiamo parlato della maniera di riconoscere le basi, supponiamo una dissoluzione acquosa, in cui siano tutti gli acidi che nella descrizione dell'andamento dell'analisi abbiamo supposti presenti, combinati, per cagion d'esempio, colla soda.

La barita forma composti insolubili cogli acidi solforico, fosforico, arsenioso, arsenico, carbonico, silicico, borico, cromatico, ossalico, tartarico, citrico; tutte queste combinazioni si disciolgono nell'acido idroclorico, ad eccezione del solfato baritico. Perciò ad una piccola porzione della dissoluzione acquosa neutra, o resa tale, aggiungiamo

1° cloruro baritico:

noi riconosciamo tosto, se almeno uno degli accennati acidi vi si trova. Al precipitato formatosi aggiungiamo acido idroclorico: la presenza dell'acido solforico si dimostra facilmente, perciocchè tutti gli altri sali baritici si discioglieranno, e rimarrà solo insolubile il solfato. — Quando si sia rinvenuto l'acido solforico, la reazione del cloruro baritico non può più servire che a dimostrare con certezza la presenza di alcuni tra gli altri acidi superiormente menzionati: quando in fatti il liquido separato per filtrazione dal solfato calcico si satura con un'eccedenza di ammoniaca, non si precipitano più il borato, il tartrato, il citrato baritico, essendo questi precipitati tenuti in dissoluzione dal cloruro ammonico formatosi. Per questa ragione il cloruro baritico non può servire a separare gli uni dagli altri i detti acidi; perciò, riconosciuto l'acido solforico, non teniam più conto di questo reagente per riconoscere gli altri acidi. Esso però è di grande importanza, poichè se col mezzo suo non si ottiene verun precipitato in una dissoluzione neutra od alcalina, si esclude immediatamente la possibilità dell'esistenza di un gran numero d'acidi.

L'argento forma col cloro, coll'iodio, col bromo, col cianogene combinazioni insolubili nell'acqua. L'ossido argenteo fa pure combinazioni insolubili cogli acidi fosforico, arsenioso, arsenico, borico, cromatico, silicico, ossalico, tartarico, citrico. — Tutti questi composti sono solubili nell'ammoniaca ad eccezione dell'ioduro argenteo, e solubili nell'acido nitrico ad eccezione del cloruro, dell'ioduro, del bromuro, e del cianuro argenteo. Alla nostra dissoluzione, la quale per le ragioni accennate deve essere affatto neutra, aggiungiamo

2° nitrato argenteo:

questo reagente dà immediatamente indizio della presenza di

uno o più dei detti acidi, sebbene per molti soltanto in modo generico. L'acido cromico però, e l'acido arsenico, ed altri i quali danno coll'ossido argentario sali dotati di colori particolari, possono già riconoscersi con tal quale certezza all'ispezione del precipitato. Se sul precipitato stesso versiamo acido nitrico, la presenza dei sali aloidi argenterici si presenta tosto, essendo questi composti insolubili nell'acido nitrico, in cui tutti gli ossisali argenterici che si sarebbero formati sono solubili. — Una separazione compiuta degli acidi, i quali formano coll'ossido argentario composti insolubili nell'acqua, non può riuscire per la stessa ragione per cui è incerta la separazione degli acidi col mezzo del cloruro baritico. La formazione in fatti di un sale ammonico impedisce la precipitazione di molti sali argenterici mediante l'ammoniaca aggiunta alla loro dissoluzione nitrica. Il nitrato argentario perciò, oltre a che serve a separare il cloro, il bromo, il iodio ed il cianogene, ed a dimostrare la presenza dell'acido cromico, ecc. è, come il cloruro baritico, un reagente importante, perciocchè quando esso non produce verun precipitato in una dissoluzione neutra, indica la non esistenza di molti acidi. — Il modo di comportarsi di una dissoluzione con questi due reagenti conduce adunque tosto a conchiudere, se debbansi istituire tutte le ricerche che sono indicate nella esposizione delle ricerche degli acidi, o quali tra di esse si possano omettere. Se perciò si avesse, per esempio, ottenuto un precipitato col mezzo del cloruro baritico, e non se ne fosse prodotto nissuno col mezzo del nitrato argentario, supposto che la dissoluzione non contenesse dapprima sali ammoniaci, sarà superfluo il ricercare gli acidi fosforico, cromico, borico, silicico, arsenioso, arsenico, ossalico, tartarico e citrico. La stessa cosa si dirà del caso in cui il cloruro baritico non abbia prodotto verun precipitato, e solo siasene prodotto uno col mezzo del nitrato argentario. Egli è chiaro, che molte

Osservazioni sull'analisi propr. detta. Dal § 110. al § 132. 341

ricerche parziali si risparmiano col mezzo dei due accennati reagenti. — Ritornando ora al caso di cui discorriamo, di una dissoluzione cioè in cui supponiamo esistere ad un tempo tutti gli acidi, le ricerche fatte col mezzo del nitrato argentario ci avrebbero già fatti conoscere il cloro, il bromo, il iodio ed il cianogene (il modo di riconoscere e di separare l'uno dall'altro questi corpi, fu già esposto nelle addizioni ed osservazioni al § 103.). Il cloruro baritico avrebbe già dimostrato l'acido solforico, e si avrebbe fondamento per credere alla presenza di tutti gli altri acidi, i quali danno precipitati coi due accennati reagenti. Il modo di riconoscerli riposa sui risultati di ricerche tutte semplici, le quali passiamo qui sotto silenzio, siccome quelle che già furono altra volta esposte e dichiarate. Lo stesso dicasi degli altri acidi inorganici, perciò dell'acido nitrico, e dell'acido clorico.

Tra gli acidi organici, l'acido ossalico, l'acido tartarico e l'acido racemico contenuti in una dissoluzione acquosa neutra, sono precipitati a freddo dal cloruro calcico, talvolta dopo qualche tempo di reazione (come quando trattasi di tartrato ammonico), anche in presenza del cloruro ammonico. La precipitazione del citrato calcico è però impedita dalla presenza dei sali ammoniacali, e non si manifesta che sotto la bollizione o coll'addizione di alcool. Quest'ultimo mezzo ci serve ancora per separare il malato calcico dalle dissoluzioni acquose: alla nostra dissoluzione aggiungiamo pertanto

3° cloruro calcico e sale ammoniacale:

gli acidi ossalico, racemico, e tartarico si trovano così precipitati. Nello stesso tempo però si precipitano i sali calcici di alcuni acidi inorganici che non erano stati eliminati, come per esempio, il fosfato calcico; perciò per riconoscere ad uno ad uno gli acidi organici è d'uopo scegliere

quelle reazioni, le quali non lasciano luogo a scambiarli con acidi inorganici precipitati allo stesso tempo.

Per riconoscere l'acido ossalico scegliamo per conseguenza la dissoluzione di solfato calcico, coll'addizione dell'acido acetico (V. § 101. c. 5°). Per riconoscere l'acido tartarico e l'acido racemico, trattiamo con potassa caustica il precipitato prodotto dal cloruro calcico, perciocchè solo i sali calcici di questi due acidi sono solubili a freddo nella potassa caustica, mentre quelli degli altri acidi non lo sono.

Nella dissoluzione abbiamo ora tra gli acidi organici ancora l'acido citrico, il malico, il succinico, il benzoico, l'acetico ed il formico. L'acido citrico e l'acido malico vengono separati quando al liquido separato dall'ossalato, dal tartrato calcico, ecc. contenente ancora cloruro calcico, si aggiunge alcool; insieme al citrato ed al malato calcico si precipita sempre un poco di solfato calcico ed il borato calcico, ogni qual volta si abbia nel liquido acido solforico ed acido bórico; debbesi perciò avere cura di non tenere per citrati o malati i sali calcici di questi due acidi inorganici. Per mezzo dell'evaporazione eliminiamo ora l'alcool, ed aggiungiamo

4° cloruro ferrico:

l'acido benzoico e l'acido succinico sono così precipitati allo stato di sali ferrici. L'acido formico e l'acido acetico restano nella dissoluzione. I metodi per separare gli uni dagli altri i diversi gruppi degli acidi, e le reazioni col mezzo delle quali si riconosce ciaschedun acido, furono già superiormente descritti, e possiamo qui tralasciarli.

B. Osservazioni particolari ed addizioni
a ciò che fu detto intorno all'andamento dell'analisi.

Al § 117.

Sul principio del § 117. si prescrive di aggiungere acido idroclorico alle dissoluzioni acquose neutre od acide. Quest'operazione si fa a gocce a gocce. Se non si produce verun precipitato, bastano poche gocce allo scopo, perciocchè in tal caso basta che il liquido prenda una reazione acida per impedire la precipitazione dei metalli del gruppo ferrico per mezzo del solfido idrico. Se nasce un precipitato, si potrebbe, come altri consiglia, prendere una nuova porzione di dissoluzione ed acidularla con acido nitrico; ma, anche omettendo che talvolta benchè si operi in tal modo si ottiene un precipitato (per esempio in una dissoluzione di tartaro emetico), io preferisco l'impiego dell'acido idroclorico, cioè la precipitazione compiuta di quei metalli i quali possono essere precipitati dall'acido idroclorico; e ciò per tre ragioni: primieramente i metalli si precipitano meglio per mezzo del solfido idrico da una dissoluzione idroclorica, che da una dissoluzione nitrica; in secondo luogo se la dissoluzione contiene argento, od ossido mercurioso, o piombo, le ulteriori ricerche si rendono più facili quando questi metalli siano precipitati in tutto od in parte allo stato di cloruro; infine essi combinati col cloro trovansi allo stato più conveniente per l'ulteriore loro separazione. Oltre alle quali cose, impiegando l'acido idroclorico, si risparmia nelle ricerche ulteriori quella che è diretta a scoprire se tra i metalli del quinto gruppo il mercurio trovasi allo stato di ossido mercurioso o di ossido mercurico. Non può rimproverarsi a questo metodo che il piombo trovisi e nel precipitato prodotto dall'acido idroclorico, ed in quello che nel seguito si ottiene mediante il solfido

idrico, essendo che le ricerche ulteriori dirette a riconoscere il piombo si possono tralasciare, quando questo metallo siasi già trovato nel precipitato prodotto dall'acido idroclorico.

Come fu detto, insieme ai due cloruri insolubili ed al cloruro piombico poco solubile, si separa un sale basico d'ossido antimonico, come accade quando la dissoluzione contiene, per esempio, tartrato antimonico-potassico, od una composizione analoga. Un tal precipitato però disciogliesi facilmente nell'acido idroclorico che si aggiunge in eccedenza, e non ha nessuna influenza sulle ricerche ulteriori. Non è nè necessario, nè utile di scaldare il miscuglio dopo l'addizione dell'acido idroclorico, perchè può accadere che così operando una porzione del cloruro mercurioso passi allo stato di cloruro mercurico.

Quando dopo aver separato il precipitato prodotto dall'acido idroclorico si lava il medesimo con acqua, se la dissoluzione contiene bismuto od antimonio, la riunione delle acque di lavatura alla dissoluzione già filtrata può produrre una precipitazione, ogni qual volta la quantità dell'acido idroclorico non è bastante ad impedire il precipitato prodotto dalla formazione del sale basico. Si faccia o no questo precipitato, le ulteriori operazioni non debbono venir cangiate per ciò; attesochè questi precipitati così sottilmente divisi sono convertiti in solfuri dal solfido idrico così facilmente, come se il metallo che essi contengono fosse in istato di dissoluzione.

Quando si aggiunge acido idroclorico ad una dissoluzione alcalina, se ne versi a gocce a gocce sintanto che essa abbia acquistata una reazione acida manifesta. Per tal modo il corpo da cui proviene la reazione alcalina trovasi combinato, e quei corpi che esso teneva disciolti, o che vi erano combinati, si trovano precipitati. Se la dissoluzione conteneva un'alcali libero, possono precipitarsi l'ossido zincico, l'allumina, ecc.; ma questi si ridisciolgono tosto nell'acido idroclorico impie-

gato in eccedenza: il cloruro argentario per l'incontro non si ridiscioglierà, ed il cloruro piombico si ridiscioglierà solo in piccola parte. — Se la reazione alcalina dipende da un solfo-sale, l'addizione dell'acido idroclorico precipiterà il solfo-acido, per esempio il solfuro antimonico, mentre il solfuro elettropositivo, per esempio il solfuro sodico, coi componenti dell'acido idroclorico formerà cloruro sodico ed acido idrosolforico. — In caso che la reazione alcalina dipenda da un carbonato alcalino, da un cianuro o da un solfuro alcalino, l'acido idroclorico ne sprigiona acido carbonico, od acido idrocianico, od acido idrosolforico. Tutti questi fenomeni debbono osservarsi attentamente, perchè essi non indicano soltanto i corpi singoli dai quali essi sono prodotti, ma pur anche intiere serie di corpi.

Al § 118.

Quando ad un liquido si aggiunge un reagente, sono quasi sempre possibili due casi generali, ed inoltre molti casi particolari; così per esempio, l'addizione del solfido idrico può produrre un precipitato, o non produrne veruno. Il precipitato che si produce può essere *a*) bianco, *b*) giallo, *c*) ranciato, *d*) bruno o nero. Ciascuno di questi casi è una risposta all'interrogazione fatta col mezzo del reagente, e ciascuna risposta ha la sua significazione. Egli è perciò cosa indispensabile che l'un caso dall'altro si distingua accuratamente, poichè ogni errore da questo lato può sviare dalla buona strada.

Nel corso dell'analisi si accenna quasi sempre al colore del precipitato, siccome ad un criterio caratteristico. Se può sospettarsi che un precipitato di colore scuro ne nasconda uno di colore chiaro, per esempio, che il solfuro nero di mercurio celi un solfuro di arsenico di color giallo, reso così invisibile, non puossi per altra parte credere che sotto un pre-

precipitato di colore chiaro se ne asconda uno di tinta oscura, che sotto uno bianco stia nascosto uno nero. Egli è vero di dire, che non è sempre possibile di giungere a conclusioni di tal fatta, e con tanta certezza, essendochè i colori non sono tutti così opposti come il bianco ed il nero, ma possono facilmente passare l'uno nell'altro, come il giallo ed il ranciato. Se adunque nel seguire le operazioni che abbiamo successivamente descritte, il colore del precipitato lascia in dubbio a qual numero o lettera si debba ricorrere, si terrà sempre la via più sicura consultando quella lettera o quel numero à cui si riferisce il più oscuro dei colori, perchè così si volgerà il pensiero a tutti i metalli i quali possibilmente si contengono nel precipitato, mentre facendo all'opposto non si terrebbe conto della presenza possibile di quei precipitati i quali hanno un colore più fosco. La via più lunga se più sicura, devesi sempre preferire alla più corta se meno fida.

Per eseguire un'analisi nel più breve tempo possibile, è d'uopo assuefarsi a guidare di pari passo molte operazioni; per esempio, dopo aver precipitati i metalli col mezzo del solfido idrico, a non istarsene lì colle mani alla cintola finchè il precipitato sia compiutamente lavato. Le prime gocce del liquido filtrato bastano già per cercare se esso contiene altresì qualche corpo che si possa precipitare col mezzo del solfuro ammonico, e se ciò non è, se il fosfato sodico vi produce un precipitato. Secondo i risultati ottenuti, nel tempo stesso che il precipitato si lava sul filtro, nel liquido già filtrato si possono precipitare i varii corpi o con solfuro ammonico, o con carbonato ammonico; mentre il primo precipitato si fa digerire con solfuro ammonico, si lava il secondo, e così di seguito. Quando si abbia contratta l'abitudine di ripartire così il tempo, si può, senza che le ricerche siano per ciò in nulla superficiali, far tanto in un'ora quanto altrimenti non si farebbe in due.

Quando non si trovano nella sostanza da analizzarsi che

ossidi metallici del sesto gruppo, per esempio ossido antimonico, ed ossidi del quinto, per esempio ossido ferrico, si può per separarli risparmiare la precipitazione in seno alla dissoluzione acida col mezzo dell'acido idrosolforico, e dopo aver resa neutra la dissoluzione si può tosto aggiungervi solfuro ammonico in eccedenza. Si ottiene allora il solfuro ferroso nel precipitato, e l'antimonio, ecc. in una dissoluzione, da cui per mezzo dell'acido idroclorico si precipita immediatamente allo stato di solfuro. Si ha inoltre per tal modo il vantaggio, che la dissoluzione non si trova tanto allungata come quando vi si fa la precipitazione col mezzo dell'acqua idrosolforata, e che l'operazione si può condurre più rapidamente e più comodamente che quando si fa traversare la dissoluzione da una corrente di gaz. Finalmente giova qui ancora far osservare, come spesso i principianti si rendono difficile il lavoro adoperando un'acqua idrosolforata od alterata, o troppo debole, od impiegandone quantità non sufficienti per una compiuta precipitazione. Si supponga per esempio, che in una dissoluzione assai acida si trovino bismuto e ferro: se si aggiungono alcune gocce d'acqua idrosolforata, non si osserva verun precipitato: la sua formazione è impedita dalla troppo grande porporzione d'acido concentrato. Se per questo fatto si conchiudesse che la dissoluzione non contiene veruno dei metalli che sono precipitati dal solfido idrico, si procederebbe alla precipitazione col mezzo del solfuro ammonico, e si otterrebbe col solfuro ferroso il solfuro bismutico: se poi viensi a trattare questo precipitato con acido idroclorico, si otterrà un residuo insolubile nero, da cui si giudicherà della presenza di nickel o cobalto. Quando un principiante ha per questo modo smarrita la via, gli è assai difficile, se non impossibile, il farvi ritorno. Non v'ha forse altro scoglio contro cui si urti più spesso nel corso dell'analisi, quanto quello che abbiamo ora indicato, soprattutto quando si adopera il solfido idrico ga-

zoso, perciocchè quasi sempre si dimentica che il precipitato non si forma nelle dissoluzioni assai acide che quando esse si allungarono dapprima con molt'acqua.

Al § 119.

Quando si fa digerire nel solfuro ammonico il precipitato ottenuto col mezzo del solfido idrico in una dissoluzione acida, egli è necessario che si adoperi la quantità conveniente di questo solfuro. In generale basta adoperarne poco; il solfuro stannoso ne richiede una proporzione più considerevole. I principianti eccedono ordinariamente nella quantità di questo reagente, sicchè per l'aggiunta di un acido se ne separa poi tanto zolfo, che il suo colore nasconde affatto quello dei solfuri elettronegativi contemporaneamente precipitati. — Il riconoscere ed il separare convenientemente l'antimonio, lo stagno e l'arsenico quando essi siano nello stesso tempo precipitati allo stato di solfuro, non è un problema tanto facile a sciogliersi. Quelli che hanno già contratto l'uso del saggio al cannello, possono col mezzo suo riconoscere l'uno dopo l'altro i tre accennati metalli; ma ciò non può riuscire che raramente ai principianti. Fra tutti i metodi che si possono seguire per distinguere gli accennati metalli l'esperienza ha dimostrato, che quello che fu indicato al § 119. è meno degli altri soggetto a lasciare campo ad incertezze. Quando si fa deflagrare il miscuglio dei tre solfuri con nitro in eccedenza e con carbonato sodico, i metalli e lo zolfo si ossidano dall'ossigeno dell'acido nitrico: nella massa fusa si hanno allora arseniati, antimoniati, stannati, e solfati delle basi alcaline, ed un'eccedenza di nitrato potassico e carbonato sodico: si tratta la massa fusa con acqua: i solfati e gli arseniati alcalini si disciolgono: gli antimoniati alcalini si decompongono; una parte si converte in antimoniati acidi, i

quali sono insolubili, un'altra piccola parte si discioglie allo stato di antimonio basico. Dell'ossido stannico una parte si discioglie nel carbonato alcalino. Se si adopera acqua bollente per la dissoluzione della massa salina, la quantità dell'acido antimonico e dell'ossido stannico che passano in dissoluzione non è poco ragguardevole; essa è per l'incontro piccola quando si impieghi acqua fredda, la quale per conseguenza deve preferirsi. Saturando ora la dissoluzione alcalina con acido nitrico e scaldando il miscuglio, l'ossido stannico e l'acido antimonico si precipitano; questo precipitato però non è mai esente da arsenico, dal che si scorge quanto sia importante il far sì che poco antimonio e poco arsenico siano disciolti. — Nella dissoluzione alcalina saturata col mezzo dell'acido nitrico e filtrata, trovansi ora gli arseniati ed i solfati alcalini: una parte di questa dissoluzione deve essere precipitata con una dissoluzione d'argento e con ammoniaca, come fu detto al § 119.; un'altra parte deve essere precipitata con una dissoluzione di piombo. Perciocchè la produzione dell'arseniato argenteo richiede che la dissoluzione sia affatto neutra, e questa condizione è assai difficile a conseguirsi, così è conveniente, come abbiám detto, di far sì che un legger strato di ammoniaca liquida allungata venga a coprire la dissoluzione a cui si ha aggiunto un sale argenteo. Con questo procedimento si produce colla maggior facilità un precipitato, anche quando la quantità dell'arsenico è assai piccola. — Precipitando con acetato piombico la dissoluzione alcalina acidulata, si ottiene un miscuglio di solfato e di arseniato piombico. La presenza del primo fa sì che il precipitato è più abbondante che altrimenti non sarebbe, che più facilmente si può riunire, e sottoporsi alla ricerca al cannello, ed inoltre che il globetto di piombo arsenicale non resta troppo piccolo, sicchè si può ripetute volte, esponendolo alla fiamma, produrre l'odore arsenicale. — Quantunque con questo proce-

dere si dimostri fuor d'ogni dubbio la presenza dell'arsenico, devesi però sempre riputare cosa indispensabile il riprodurlo sotto forma metallica; il che fu già detto altra volta.

Se il residuo della massa che si fece deflagrare con nitro e soda, che non ha potuto disciogliersi nell'acqua, ed in cui devonsi cercare l'antimonio e lo stagno, non si priva prima compiutamente dal nitro colla lavatura, quando poi si fonde con cianuro potassico, produce esplosioni (V. § 104. a. 4°), le quali non solo cagionano la perdita della sostanza, ma possono anche esser causa che chi opera rimanga offeso.

Al § 120.

Quando si fanno bollire con acido nitrico i solfuri dei metalli della seconda sezione del quinto gruppo, alla ricerca dei quali si riferisce questo paragrafo, il bismuto, il piombo, il rame ed il cadmio sono ossidati dall'acido nitrico, il quale si cangia in ossido nitrico ed in ossigene: lo zolfo trovasi per tal modo isolato, e gli ossidi si combinano con un'altra porzione di acido nitrico formando sali solubili. Il solfuro di mercurio non viene decomposto dall'acido nitrico, se però non è il caso che per una lavatura imperfetta del precipitato siavi rimasta qualche combinazione di cloro. L'ammoniaca scompone tutti questi nitrati. Gli ossidi piombico e bismutico non si disciolgono neanche in eccedenza di quest'alcali, mentre gli ossidi cadmico e ramico vi si disciolgono; perciò questo reagente fornisce un mezzo per riconoscere la presenza degli ossidi di bismuto e di piombo, come anche di isolarli. Nello stesso tempo si riconosce la presenza del rame al colore azzurro del nitrato ramico-ammonico: alla pagina 135 abbiamo già accennati i principii sui quali si fonda il modo di conoscere ulteriormente e di separare i quattro metalli dei quali è qui discorso. Quanto al modo di discoprire il bismuto debbesi ancora osservare,

che esso non ha effetto ogni qual volta non si abbia la precauzione di scacciare preventivamente quanto più è possibile l'acido che si trova in eccedenza. Il miglior partito sarà di seguire i consigli che furono dati al § 120. Quantunque si evapori la dissoluzione quasi fino a siccità, rimane però sempre tanto di acido che basta perchè non si debba temere la separazione di un sale basico.

Oltre ai metodi che furono indicati alla pag. 135, ed al § 120. per distinguere il cadmio, il rame, il piombo ed il bismuto, questo che siamo per indicare conduce anche allo scopo con grande sicurezza. — Alla dissoluzione nitrica si aggiunge carbonato potassico finchè cessi il precipitato, quindi un'eccedenza di una dissoluzione di cianuro potassico, e si scalda il miscuglio. Il piombo ed il bismuto sono per tal modo separati compiutamente allo stato di carbonato: il rame ed il cadmio si ottengono nella dissoluzione allo stato di cianuro doppio di rame e potassio, e cianuro doppio di cadmio e potassio. I due primi possono facilmente venir separati mediante l'acido solforico: i due secondi si separano l'uno dall'altro, aggiungendo alla dissoluzione dei loro cianuri nel cianuro potassico un'eccedenza di acido idrosolforico, scaldando il miscuglio, quindi aggiungendo ancora un poco di cianuro potassico per ridisciogliere il solfuro ramico che si fosse per avventura deposto: un precipitato giallo insolubile fa riconoscere il cadmio; al liquido filtrato si aggiunge acido idroclorico; il rame si riconosce alla produzione di un precipitato nero.

La presenza del mercurio sarebbe già cosa provata, quando col trattare i solfuri metallici con acido nitrico si ottenesse un residuo nero. Siccome però lo zolfo che si separa ritiene sovente alcune particelle degli altri solfuri metallici di colore nero, e prende per ciò qua e là esso stesso una tinta oscura; siccome il solfuro di mercurio, in certe circostanze può per-

dere il suo colore nero, e può quindi il precipitato confondersi col solfato piombico, in cui d'altronde sovente si converte una parte del solfuro piombico; siccome inoltre un precipitato non nero si può confondere coll'ossido stannico prodotto dalla reazione dell'acido nitrico su di una porzione di solfuro stannico che non fosse per avventura stata esportata col mezzo del solfuro ammonico; così il residuo insolubile nell'acido nitrico, quando non è di zolfo puro, per lo più nuotante sul liquido e di colore giallo, deve sempre sottoporre ad ulteriori ricerche. Il saggio per mezzo del rame metallico è comodo e pronto oltre ogni altro. Si osservi però che un tal modo di riconoscere il mercurio è più soggetto a dar luogo ad illusioni, che quello che consiste nell'adoperare il cloruro stannoso: se si ricorre a quest'ultimo, è d'uopo por mente che esso non sia decomposto, ed inoltre che la dissoluzione non contenga più acido nitrico. — Quando dopo aver separato il mercurio col mezzo dell'acido idroclorico, si ottiene col mezzo del solfido idrico un precipitato che contiene mercurio, questo corrisponderà sempre all'ossido mercurico od al cloruro mercurico. — Quando si tratta di una dissoluzione nell'acqua, od in un acido assai debole, è da credersi che il mercurio rinvenuto allo stato di ossido mercurico, tale già fosse nella sostanza: che se la dissoluzione è nell'acido nitrico, egli è possibile che dallo stato di ossido mercurioso sia passato in seguito a quello di ossido mercurico.

Al § 121.

Il precipitato che si ottiene col solfuro ammonico (V. § 121.) può, come fu detto alla pag. 336, risultare da solfuri metallici, ossidi, fosfati di terre alcaline, fosfato alluminico, ossalato calcico (baritico stronzianico). Oltre a ciò si precipiterebbero ancora i borati delle terre alcaline, e l'ossalato ma-

gnesico se il cloruro ammonico formatosi nella dissoluzione, od aggiunto a disegno, non li tenesse disciolti. Che l'ammoniaca produca o no un precipitato non è per le operazioni successive di nissuna importanza, essendo che gli ossidi idratati di ferro, ecc. sono senza difficoltà decomposti dal solfuro ammonico. Parimente non può, dal prodursi o no un precipitato col mezzo dell'ammoniaca, conchiudersi della presenza od assenza di alcuni metalli o di alcune loro combinazioni; perchè in fatti tal conclusione si potesse dedurre, sarebbe d'uopo che prima si fosse eliminato compiutamente il solfuro ammonico, la qual cosa cagionerebbe un dispendio inutile di tempo.

Col disciogliere il precipitato nell'acido idroclorico, o nell'acqua regia, i solfuri metallici e gli ossidi idratati si cangiano in cloruri, i fosfati e gli ossalati si disciolgono senza decomorsi. Se a questa dissoluzione si aggiunge ammoniaca, i fosfati e gli ossalati sono nuovamente precipitati; con essi si precipitano inoltre l'allumina, l'ossido cromatico, l'ossido ferrico, perciocchè queste basi, differenti in ciò dagli ossidi di manganese, di nickel, di cobalto, e di zinco, non formano doppie combinazioni coi sali ammoniacali. Questa precipitazione col mezzo dell'ammoniaca in presenza del cloruro ammonico può tenersi come mezzo per conoscere e separare tutti i corpi superiormente accennati; essa è la base su cui ordinariamente si fonda il modo di riconoscerli, e che io stesso avea abbracciata nella prima edizione di quest'opera: io l'ho però abbandonata dappoi, perchè ricorrendo ad essa come a mezzo analitico, può accadere che non si riconoscano piccole proporzioni di zinco, cobalto, nickel o manganese, essendo che gli ossidi di questi metalli, quando soprattutto si trovano in piccole proporzioni, si precipitano in gran parte od in totalità coll'ossido ferrico e coll'allumina.

Al § 121. abbiamo distinti due casi: il primo, quando cioè il precipitato è bianco, non ha d'uopo di ulteriore schiarir-

mento, dacchè esso è inoltre inchiuso nel secondo, il cui carattere è un precipitato di colore oscuro. Questo secondo caso fu quindi suddiviso in due (*a.* e *b.*), secondo che il precipitato contiene o no fosfati od ossalati delle terre alcaline. La ricerca di queste due ultime combinazioni si pratica in generale come abbiain detto al § 121., aggiungendo alla dissoluzione leggermente acida cloruro ferrico, cloruro calcico ed acetato potassico. Si scorge a primo colpo d'occhio, che in siffatto modo di procedere si comprendono due ricerche, quella dell'acido fosforico e quella dell'acido ossalico. Come si ricerchi l'acido fosforico già l'abbiamo conosciuto al § 101. *a.* La ricerca dell'acido ossalico si fonda su ciò che quando ad una dissoluzione idroclorica di ossalato calcico si aggiunge acetato potassico, si forma cloruro potassico, mentre l'acido acetico trovasi eliminato: quest'acido non può tenere in dissoluzione l'ossalato calcico, il quale per ciò precipita.

Il principio su cui si fonda il modo di riconoscere i metalli del terzo e del quarto gruppo, che abbiain descritto sotto la lettera *a.*, è semplicissimo: si separano in fatti in primo luogo gli ossidi metallici solubili in una dissoluzione bollente di potassa (allumina, ossido zincico) dagli ossidi di ferro, di manganese, di nickel, di cobalto e di cromo, i quali vi sono insolubili. Il modo di riconoscere questi ultimi metalli, è fondato sulle loro reazioni particolari, le quali facilmente si comprendono consultando il § 90. ed il § 91.

Si suppone nel caso contemplato sotto la lettera *b.* che la ricognizione di tutti gli ossidi superiormente nominati sia resa incerta per la presenza dei fosfati e degli ossalati delle terre alcaline; quindi si prescrive di agitare il liquido con carbonato calcico, con qual mezzo si neutralizza l'acido libero che tiene in dissoluzione gli ossalati ed i fosfati terrosi, i quali per questa cagione vengono precipitati. In questa operazione si precipita parimente l'ossido ferrico, il quale non può stare

disciolto in un liquido perfettamente neutro. Si scorge facilmente che di questo reagente possiamo servirci con vantaggio per eliminare l'ossido ferrico, semprechè la sua quantità lasci temere che ne vengano imbarazzate le ricerche del manganese, del nickel e del cobalto.

Quanto al modo di riconoscere l'acido ossalico, che abbiamo esposto al § 121. 2° b. α., e di cui non abbiamo data in allora veruna dichiarazione, esso si fonda su questo fatto, che quando l'acido ossalico (C^2O^3) si trova in contatto con soprossido manganico (MnO^2) ed un acido libero (acido solforico), formasi solfato manganoso, mentre l'equivalente di ossigeno messo in libertà, cogli elementi dell'equivalente di acido ossalico produce due equivalenti di gaz acido carbonico: $(MnO^2 + SO^3 + C^2O^3) = (MnO, SO^3 + 2CO^2)$. — Sullo stesso principio si fonda la decomposizione dell'acido ossalico, da praticarsi prima di procedere alla ricerca dell'acido fosforico, che noi abbiamo descritta al § 121. 2° b. α. ββ.

Al § 130.

Anche la terza classe dei corpi, secondo la loro solubilità, non ha limiti ben determinati, essendochè la solubilità o l'insolubilità di molte delle combinazioni che furono riferite a questa classe, dipende in gran parte dalla quantità e dalla concentrazione dell'acido, e dalla durata della bollizione. Ai corpi che furono registrati in questa classe debbonsi aggiungere molti solfuri e ioduri metallici, i quali non si disciolgono che nell'acido idroclorico concentrato, e col soccorso di una bollizione protratta. Quando un corpo col lungo bollire nell'acido nitrico siasi disciolto, non si conchiuda tosto che esso non contiene cloruro mercurioso: con questo modo di operare il cloruro mercurioso si cangia in nitrato mercurico e cloruro mercurico, e come tale si discioglie.

Quanto alle combinazioni del cloro appartenenti alla terza classe, cioè cloruro argentario, cloruro mercurioso, cloruro piombico, esse possono o già trovarsi come tali nella sostanza, o formarsi durante l'analisi a cagione del trattamento col mezzo dell'acido idroclorico. La presenza del cloruro piombico si può già scoprire nella dissoluzione acquosa della sostanza: che poi gli altri due già esistano formati nella medesima, si può riconoscere nel modo seguente. Il residuo insolubile nell'acqua, si tratta con acido nitrico allungato: tutti i sali argenterici e mercuriosi sono per tal modo disciolti: i cloruri dei quali parliamo, ed il ioduro argentario non si disciolgono: si passa all'impiego dell'ammoniaca, la quale fa tosto riconoscere il cloruro argentario.

La decomposizione dei solfati delle terre alcaline si può praticare altresì per la via umida, con una lunga bollizione con carbonato potassico. La fusione però col misto di carbonato potassico e carbonato sodico dà risultati molto più sicuri quando si opera su piccole quantità, ed è più speditiva: si ha inoltre il vantaggio che per tal modo si riconosce con certezza la presenza dell'acido silicico.

I solfati terrosi sono decomposti col mezzo della fusione coi carbonati alcalini, in modo che si formano solfati alcalini, e carbonati terrosi. Se il precipitato ottenuto colla lisciviazione della massa fusa non si lava, o si lava solo incompiutamente prima di discioglierlo nell'acido idroclorico, la presenza di quel poco di solfati alcalini che non fu tolto determina una nuova formazione di solfati terrosi; così l'analisi potrebbe diventare se non affatto inutile almeno di risultato incerto, perciocchè, per cagion d'esempio, potrebbe tutta la barita essere ritornata allo stato di solfato.

Tra i corpi della terza classe si deve annoverare anche il carbonio, perchè nelle analisi sovente esso si incontra, e può allora presentare gravi difficoltà ai principianti, i quali già

non siansi assuefatti ad imbattervisi. La grafita si distingue dalle altre specie di carbone, perchè non brucia nel cucchiaino di platino, e brucia con difficoltà alla fiamma del cannello; essa inoltre lascia un residuo che contiene il ferro, che vi si trova allo stato di miscuglio.

Al § 131.

L'analisi dei cianuri è in alcuni casi cosa non facile; spesso è cosa difficile il conoscere che la sostanza che si vuole analizzare contiene di tali composti. Se però si pon mente ai fenomeni che si manifestano quando si sottopone la sostanza all'azione di un forte calore (V. § 108. A. I. 2° f.) e se si volge l'attenzione all'odore di acido idrocianico che può prodursi quando si fa bollire la sostanza con acido idroclorico (V. § 109. A. 2°), si giungerà in generale in poco tempo a non aver più incertezza intorno alla presenza dei cianuri.

Debbesi poi tener presente alla mente, che i cianuri insolubili, i quali più frequentemente si incontrano nella farmacia ecc., appartengono a due classi distinte. Alcuni infatti sono cianuri semplici, altri sono combinazioni di metalli col ferrocianogene, o con un altro simile radicale composto.

I cianuri semplici si decompongono tutti quando si fanno bollire con acido idroclorico concentrato, e danno cloruri metallici ed acido idrocianico. La loro analisi non è per conseguenza mai difficile. Le combinazioni del ferrocianogene ecc., sulle quali propriamente si aggira il metodo analitico che abbiamo descritto al § 131., soffrono dagli acidi decomposizioni così complicate, che la loro analisi per questo mezzo non riesce facilmente. Molto più semplice è sempre la loro decomposizione col mezzo della potassa: questa base precipita sempre il metallo che è congiunto al ferrocianogene od a qual altro vogliasi radicale composto, allo stato di ossido; essa frattanto

cede al metallo il suo ossigene, e così ridotta a metallo si combina col ferrocianogene, ecc. — Però alcuni ossidi sono solubili in un'eccedenza di potassa, quali sono l'ossido piombico, l'ossido zincico, ecc. Se perciò si fa bollire con potassa il ferrocianuro zincico-potassico, questo si discioglie compiutamente; possiamo immaginarci, che la dissoluzione contiene ferrocianuro potassico, ed ossido zincico disciolto nella potassa.

Se a questa dissoluzione aggiungessimo un acido, otterremmo nuovamente (come è naturale) il precipitato primitivo di ferrocianuro zincico-potassico, e l'operazione non ci avrebbe condotti a nessun risultato. Per ciò, affine di evitare siffatto inconveniente, noi facciamo passare del gaz solfido idrico attraverso la dissoluzione potassica; per questo modo tutti i metalli i quali si trovano disciolti nella potassa vengono portati allo stato di solfuri; quei solfuri che sono insolubili nella potassa, come il solfuro piombico, il solfuro zincico, ecc. si separano; quelli poi che sono solubili nei solfuri alcalini, come i solfuri di stagno, di antimonio, rimangono disciolti, e non si separano che per l'addizione di un acido.

Nel liquido separato per filtrazione dagli ossidi e dai solfuri metallici si ha per conseguenza sempre il cianogene allo stato di ferrocianogene, ecc. (sempre che però si abbia operato veramente su combinazioni di radicale composto, ferrocianogene, ecc.) combinato col potassio. Da molte di queste combinazioni, come sono il ferrocianuro potassico, il ferricianuro potassico, il cromicianuro potassico, il manganocianuro potassico, il cianogene può essere scacciato in parte allo stato di acido idrocianico, col far bollire la loro dissoluzione con acido solforico; in tal modo adunque puossi riconoscere l'acido idrocianico. Il cobalticianuro potassico però non può essere decomposto per via dell'acido solforico, e per ciò non si può con tal mezzo dimostrarvi il cianogene. — Colla fusione con nitro, tutte le combinazioni delle quali è qui discorso, anche

il cobalticianuro potassico si decompongono. Se le loro dissoluzioni non si evaporano con un'eccedenza di acido nitrico, la loro fusione con nitrato potassico cagiona sovente un'esplosione. In ogni caso sempre giova andar guardingo nell'eseguire siffatte operazioni.

Se finalmente vuolsi soltanto riconoscere le basi nelle combinazioni semplici o composte del cianogene, basta in molti casi il calcinarle lungo tempo senza addizione di altra sostanza, o meglio fonderle con un miscuglio di carbonato potassico o sodico: così si ottengono i metalli puri, o combinati con carbonio. Allorchè si abbiano fuse queste combinazioni con carbonati alcalini, la scoria contiene cianuro potassico, quando però per la presenza di ossidi metallici facili a ridursi esso non siasi trasformato in cianato potassico (V. § 103. d. 2°).

APPENDICE ALLA PARTE SECONDA.

I.

Piano di una distribuzione conveniente delle sostanze sulle quali debbono instituirsi le ricerche pratiche per apprendere l'analisi qualitativa.

Quando l'alunno è giunto a conoscere il modo di comportarsi dei corpi coi reagenti, esso deve affine di imparare l'analisi qualitativa far passo ad investigazioni pratiche.

Egli non è cosa che poco monti, che le sostanze sulle quali si vogliono istituire ricerche analitiche per esercizio pratico si seguano l'una l'altra senza regola veruna, o che per l'incontro esse si sottopongano a disamina in un ordine stabilito e colla scorta di un punto di vista ragionato. Molte vie possono condurre allo scopo, ma tra queste una sempre si trova che è la più breve di tutte. Affinchè pertanto, anche da questo lato i principianti non restino senza una scorta, io traccerrò qui un sentiero, seguendo il quale, come l'esperienza ha dimostrato, si può giungere presto e con sicurezza allo scopo.

Anzitutto, è d'uopo che, quando si praticano analisi per esercizio, si possa colla maggior possibile certezza riconoscere se i risultati ottenuti sono giusti; perciocchè in tal modo si acquista confidenza nei procedimenti seguiti, ed una tal qual sicurezza di se medesimo; questo è l'unico modo di convincersi che solo può giungersi allo scopo procedendo secondo un metodo regolato e ragionato. Le sostanze adunque che debbono servire a tali analisi si facciano preparare da qualcuno, il quale ne conosca perciò i componenti: che se non si ha tale opportunità, egli è ancor meglio che chi debbe praticare l'analisi si prepari egli stesso i miscugli, e ne scopra quindi i componenti, appunto come se esso dapprima non li conoscesse, ed operasse su sostanze affatto a lui ignote. Si dia ad

un principiante un miscuglio di cui non si conoscano le parti componenti; egli troverà senza dubbio tale e tal altro corpo; come però potrà egli farsi confidente nei suoi metodi e nelle sue forze quando alle sue interrogazioni non si possa rispondere che col dire: « la cosa è possibile; potrebbe essere così », e non con un « sì » o con un « no »?

Non tutti gli allievi hanno d'uopo di praticare lo stesso numero di analisi per raggiungere lo scopo; il che dipende soprattutto dalle cognizioni più o meno estese che essi possiedono.

Nel piano che sto per esporre, io pongo 400 sostanze, perciocchè sono persuaso, che questo numero di analisi convenientemente scelte, basti per dare all'alunno un'istruzione solida sull'analisi qualitativa.

A. Dal n° 1 al n° 20.

Dissoluzioni di sali semplici nell'acqua; per esempio, solfato sodico, nitrato calcico, cloruro ramico, ecc.

Questi sali serviranno per lo studio del modo di condurre l'analisi quando si tratta di sostanze solubili nell'acqua, le quali non contengono che una base. In essi si determinerà soltanto quale è la base che trovasi disciolta nell'acqua, senza cercare se altre vi esistano contemporaneamente, e senza procedere alla ricerca degli acidi.

B. Dal n° 21 al n° 50.

Sali contenenti una sola base ed un solo acido, sotto forma solida (ridotti in polvere) per esempio, carbonato baritico, borato sodico, fosfato calcico, acido arsenioso, cloruro sodico, tartrato potassico, sott'acetato ramico, solfato baritico, cloruro piombico, ecc.

Questi esempi serviranno a mostrare come una sostanza solida, ridotta ad una forma conveniente per l'analisi, si debba trattare coi dissolventi o coi fondenti; come vi si ritrovino gli

ossidi metallici anche quando essa non è solubile nell'acqua, e come vi si dimostri la presenza di un acido. Si cercheranno le basi e gli acidi, senza ancora dimostrare che non vi esistono altri corpi oltre a quelli che furono rinvenuti.

C. Dal n° 51 al n° 70.

Dissoluzioni di più basi nell'acqua od in un acido. Questi miscugli servono per imparare il modo di riconoscere e di separare molti ossidi l'uno dall'altro. L'alunno debbe inoltre dimostrare che oltre alle basi rinvenute non se ne trovano altre. Qui si omette ancora la ricerca degli acidi.

I. Dal numero 51 al 60. Questi miscugli servono per imparare a separare gli ossidi metallici in gruppi. Le dissoluzioni conterranno perciò, per esempio, potassa, calce, e piombo. — Rame, ferro, ed arsenico. — Barita, antimonio, bismuto, potassa, ecc.

II. Dal numero 61 al 70. Questi serviranno a distinguere l'una dall'altra le basi appartenenti a ciascun gruppo. Essi conterranno, per esempio, potassa, soda ed ammoniaca. — Zinco, manganese e nickel. — Rame, mercurio e piombo. — Antimonio, stagno ed arsenico.

D. Dal n° 71 al n° 80.

Dissoluzioni acquose le quali contengno molti acidi liberi o combinati, come per esempio acido solforico, acido fosforico, acido borico. — Acido carbonico, acido idrosolfurico ed acido idrocianico. — Acido tartarico, acido citrico, acido malico. — Cloro, iodio e bromo. — Acido nitrico, acido idroclorico, acido ossalico, ecc.

Questi miscugli serviranno a riconoscere i varii acidi che possono trovarsi contemporaneamente. L'alunno dovrà dimostrare che oltre gli acidi rinvenuti non ve ne ha altri. Nell'analisi di questi miscugli non si pon mente alle basi.

E. Dal n° 81 al n° 100.

Leghe, minerali, e miscugli di ogni sorta. Queste sostanze serviranno ad esercizio più inoltrato, ed a dimostrare che l'alunno è sicuro dei suoi risultati. Nell'analisi di questi miscugli si debbono indicare tutti i componenti, e la loro natura.

II.

Modo di esporre i risultati ottenuti da un'analisi.

Durante il tempo in cui si praticano analisi per esercizio, egli è importante che i risultati ottenuti non si esponcano in un qualsiasi modo: e benchè qualunque foggia di esposizione possa in fine condurre allo stesso scopo, egli è però vero che l'uno è più appropriato dell'altro perchè più prontamente si scorga quale si fosse il soggetto dell'analisi, e perchè presto e compiutamente si abbracci l'intero corso di essa.

Gli esempi seguenti faranno vedere qual modo di esposizione mi fu dalla pratica dimostrato siccome il più conveniente.

*Esposizione dell'analisi di una delle sostanze
comprese tra i n° 1 e 20.*

Liquido incolore e neutro

ClH	HS	NH ³ S, HS	NH ⁴ O, CO ² e NH ³ Cl.
o	o	o	precipitato bianco:
<i>perciò non v'è</i>	<i>perciò non v'è</i>	<i>perciò non v'è</i>	perciò
AgO	PbO	FeO	BaO, ovvero SrO, ovvero CaO.
Hg ² O	HgO	MnO	Una dissoluzione di solfato
	CuO	NiO	calcico non dà precipitato;
	BiO	CoO	perciò è
	CdO	ZnO	calce.
	AsO ³	Al ² O ³	Si conferma questa conclusione
	AsO ⁵	Cr ² O ³	con O
	SbO ²		
	SnO		
	SnO ²		
	AuO ³		
	PtO ²		
	Fe ² O ³		

*Esposizione dell'analisi di una delle sostanze
comprese tra i n° 24 e 50.*

Polvere bianca; essa fonde pel calore nell'acqua di cristallizzazione e non soffre altro cangiamento; solubile nell'acqua; reazione neutra.

ClH	HS	NH ³ S, HS	NH ⁴ O, CO ² e NH ³ Cl	2NaO, PO ⁵ e NH ³ precipitato bianco, dunque è magnesia.
o	o	o	o	

La base essendo magnesica e la sostanza essendo solubile nell'acqua, l'acido non può essere che CH_3 , IH , BrH , SO^3 , NO^5 , $\bar{\text{A}}$ ecc. Quanto agli acidi organici, ed all'acido nitrico, la loro assenza è già provata dalle indagini preliminari.

Il BaCl vi produce un precipitato. Questo è insolubile nel CH_3 . Adunque la magnesica è combinata coll'acido solforico.

Esposizione dell'analisi di una delle sostanze comprese tra i n° 51 e 100.

Polvere bianca e fissa; si ingiallisce pel calore; al cannello fornisce un globetto metallico che si lascia comprimere dal martello; frattanto il carbone si copre di un'incrostazione che raffreddata diventa bianca: insolubile nell'acqua; coll'acido idroclorico fa effervescenza; non vi si discioglie compiutamente; si discioglie facilmente nell'acido nitrico.

CH_3	HS	NH_4S , HS_2	NH_4O , CO_2	Con Peva- porazione non si ha verun re- siduo liso	L'idrato calco non isvi- luppa am- moniaca.
Precipitato bianco, insolubile in un ec- cedenza di reagente ammonico, facilmen- te solubile nell'acido nitrico: le ricerche del Cu , Bi e Cd danno risultati negativi. Piombo, si confirma il fatto con SO^3 :	Precipitato bianco, insolubile nel solfuro ammonico, facilmen- te solubile nell'acido nitrico: le ricerche del Cu , Bi e Cd danno risultati negativi.	Precipitato bianco, la dissoluzione idro- clorica di questo pre- cipitato rimane lim- pida quando vi si ag- giunge un'eccedenza di K_2O .	Precipitato bianco, solubile nell' HCl . Il solfato calcico vi pro- duce un precipitato dopo qualche tempo; <i>Stronziana</i> . Si pre- cipita con solfato po- tassico. Il liquido fil- trato provato con $\bar{\text{O}}$ non dà segno di calce.		
		NH_4Cl $\bar{\text{O}}$			
		HS precipita- to bianco. Zn			

Tra gli acidi, l'acido carbonico è già dimostrato dall'indagine esplorativa. Tra gli altri acidi i seguenti non vi si possono trovare.

Gli acidi organici: si deduce dalle indagini esplorative.

Gli acidi nitrico e clorico: perchè la sostanza è insolubile.

SH , CH_3 , IH , BrH : perchè la sostanza è solubile facilmente nell'acido nitrico.

CrO^3 : perchè la sostanza è incolore.

PO^5 , BO^3 , $\bar{\text{O}}$: possono trovarvisi.

Le ricerche relative a questi corpi hanno dato risultati negativi.

QUADRO SINOTTICO

Delle forme e delle combinazioni sotto le quali più frequentemente si presentano i corpi, dei quali abbiamo fatto menzione in questo scritto, disposte secondo le classi alle quali appartengono per la loro solubilità nell'acqua, nell'acido idroclorico o nell'acido nitrico.

OSSERVAZIONI PRELIMINARI.

Per maggior brevità le classi alle quali, giusta quanto fu detto al § 409., appartengono in varii corpi, sono espresse con numeri. Per quelli che trovansi quasi sul limite che separa una classe dall'altra, i numeri delle due classi sono uniti da una linea: così il segno (1—2) indica un corpo, il quale è poco solubile nell'acqua, e si discioglie facilmente nell'acido idroclorico o nitrico; (1—3) indica un corpo poco solubile nell'acqua, la cui solubilità non si accresce per l'addizione degli acidi; (2—3) indica un corpo insolubile nell'acqua, difficilmente solubile nell'acido idroclorico e nel nitrico. Se un corpo si comporta in modo diverso coll'acido idroclorico e col nitrico, ciò si trova esposto nelle osservazioni.

I sali aloidi ed i solfuri metallici sono, per maggior concisione e chiarezza, posti nelle stesse colonne degli ossidi ai quali essi corrispondono.

I composti officinali, e quelli che più frequentemente si incontrano, sono indicati con numeri romani.

Nella tabella sono compresi in genere i sali neutri: i sali basici ed i sali acidi per l'incontro, come anche i doppi sali, in caso che essi appartengano alle sostanze officinali, vengono annoverati nelle osservazioni. Ad essi accennano i piccoli numeri posti nella tabella, accanto ai sali neutri ai quali essi corrispondono.

Non abbiamo comprese nella tabella le combinazioni del cianogene, degli acidi clorico, citrico, malico, benzoico, succinico, e formico, perchè essi non si incontrano combinati che con poche basi; le combinazioni di questi corpi che più spesso si presentano nell'analisi sono: Il cianuro potassico (I). Il ferrocianuro potassico (I). Il ferricianuro potassico (I). Il cianuro ferroso-ferrico, *azzurro di Berlino*, (III). Il ferrocianuro zincico-potassico (II—III). Il clorato potassico (I). I citrati alcalini (I). I malati alcalini (I). Il malato ferrico (I). I benzoati alcalini (I). I succinati alcalini (I). I formiati alcalini (I).

	KO	NaO	NH ⁴ O	BaO	SrO	CaO	MgO	Al ² O ³	MnO	FeO	Fe ² O ³	CoO	NiO	ZnO
	I	I	I	I	I	I-II	II	II	II	II	II	II	II	
S	I	I	I	I	I	I-II	2		II	II	II	15	16	II
Cl	I	I	I ¹²	I	I	I	1	1	I	I	I ¹²	I	I	1
I	I	1	1	1	1	1	1		1	1	1			1
SO ³	I ¹	I	I ¹³	III	III	I-III	I	I ¹⁻¹³	I	I	I	1	1	I
NO ⁵	I	I	1	I	I	1	1	1	I	1	1	1	1	1
PO ⁵	1	I ¹⁰	1 ¹⁰	2	2	II ¹⁴	2	2	2	2	II	2	2	2
CO ²	I ²	I ¹¹	I	II	II	II	II		II	2		2		II
C ² O ³	I ³	1	I	2	2	II	2	2	2	1-2	1-2	2	2	2
BO ³	1 ⁴	I ⁴	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
$\bar{A}$	I	I	I	I	1	1	1	1		1	I	1	1	I
$\bar{T}$	I ¹⁻⁹	I ⁷	1 ⁶	2	2	II	1-2	1	1-2	1-2	I ⁸	1		2
AsO ⁵	I	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	5
AsO ³	I	1	1	2	1	2				2		2	2	
CrO ³	I	1	1	2	2	1	1	2	1		1	2	1	

Osservazioni.

1. Solfato alluminico-potassico I.
2. Bicarbonato potassico I.
3. Biossalato potassico I.
4. Borotartrato potassico I.
5. Bitartrato potassico I.
6. Tartrato ammonico-potassico I.
7. Tartrato sodico-potassico I.
8. Tartrato ferrico-potassico I.
9. Tartrato antimonico-potassico I.
10. Fosfato sodico-ammonico I.
11. Bicarbonato sodico I.

	CaO	PbO	SnO	SnO ²	BiO	CuO	Hg ² O	HgO	AgO	PtCl ²	AuO ³	SbO ³	Cr ² O ³
S	2	2 ¹⁸	2	2 e 3	2	II ²²	II	II	2	2		35	IIeIII
Cl	2	2	20	20	2	23	III	III	30	31		II ³⁶	
I	1	I-III	I	I	I	I ²⁴	II-III	I ²⁸	III	I ³²⁻³³		I ³⁷	I
SO ³	1	II	2				II	II	3	1	I ³⁴		
NO ⁵	1	II-III	1	1	1	I ²⁵	1-2	I ²⁹	I-III	1		2	I
PO ⁵	1	I			I ²¹	I	I ²⁷	I	I				I
CO ²	2	2				2	2	2	2				2
C ² O ³	2	II			2	II	2	2	2				
BO ³	2	2	2		2	2	2	2	2			1-2	1
Å	1-2	2	2		2	2	1		2				2
Ä	1	I ¹⁹	I	1	1	I ²⁶	1-2	1	1			1	1
Ȧ	1-2	II	1-2		2	1	1-2	2	2			I ³⁸	1
AsO ⁵		2			2	2	2	2	2			2	1
AsO ³		2				II	2	2	2			2	
CrO ³		II-III	2		2	2	2	1-2	2			2	2

12. Cloruro ferrico-ammonico I.

13. Solfato alluminico-ammonico I.

14. Fosfato calcico basico II.

15. Il solfuro cobaltico si discioglie facilmente nell'acido nitrico, e non è decomposto che assai difficilmente dall'acido idroclorico (non è officinale).

16. Il solfuro niccolico, come il solfuro cobaltico.

17. Il solfuro zincico, come il solfuro cobaltico.

18. Il minio trattato con acido idroclorico si converte in cloruro piombico: l'acido nitrico in eccedenza lo converte in nitrato piombico che si discioglie, ed in soprossido piombico, bruno, insolubile (ossido pulce).

19. Acetato piombico basico I.
20. Il solfuro stannoso, ed il solfuro stannico sono decomposti e disciolti dall'acido idroclorico: l'acido nitrico li converte in ossido stannico insolubile in un'eccedenza di acido. Il solfuro stannico sublimato non si discioglie che nell'acqua regia.
21. Nitrato bismutico basico II.
22. Ossiammoniuro ramico 4.
23. Il solfuro ramico si decompone difficilmente dall'acido idroclorico, facilmente dall'acido nitrico.
24. Cloruro ramico-ammonico 4.
25. Solfato ramico-ammonico 4.
26. L'acetato ramico basico si discioglie parzialmente nell'acqua, e compiutamente negli acidi.
27. Nitrato mercurioso-ammonico basico II.
28. Cloruro mercurico-ammonico II.
29. Solfato mercurico basico II.
30. Il solfuro argentario non si discioglie che nell'acido nitrico.
31. Il solfuro platinico non è attaccato dall'acido idroclorico; l'acido nitrico bollente lo converte in solfato platinico solubile.
32. Cloruro platinico-potassico 4—3.
33. Cloruro platinico-ammonico 4—3.
34. Cloruro aurico-sodico I.
35. L'ossido antimonico è solubile nell'acido idroclorico non nell'acido nitrico.
36. Solfuro antimonico-calcico 4—2.
37. Cloruro antimonico basico II.
38. Tartrato antimonico-potassico I.

ADDIZIONE DEL TRADUTTORE

ESPOSIZIONE SUCCINTA

DELLA

TEORIA DEGLI EQUIVALENTI

E DEL MODO DI ESPRIMERE CON FORMOLE

LA COMPOSIZIONE E LE REAZIONI DEI CORPI

Coll'intendimento di appianare la via all'intelligenza delle formole chimiche, delle quali si è servito l'autore nel corso di quest'operetta per esprimere la composizione dei corpi, abbiamo già reso avvertito il lettore, che i simboli dei corpi semplici ivi impiegati indicano i loro equivalenti chimici (vedi la nota alla pag. 31). Questa dichiarazione avrà bastato a chi è già alquanto inoltrato nella scienza ed ha una nozione del linguaggio chimico e dei segni di cui in esso si fa uso, e l'avrà posto in grado di poter paragonare le formole dell'autore con quelle usate da altri chimici, ed evitare così qualunque confusione. Bramando però che tutti coloro ai quali è naturalmente destinata questa versione, possano prenderne una piena ed utile conoscenza, e dubitando d'altronde che alcuno tra essi perchè nuovo in siffatto genere di studii non possa giungere di per sè ad interpretare i simboli chimici che vi si incontrano, e dai medesimi far passo ai fatti che essi esprimono, riputiamo conveniente di porre in questo

luogo come appendice, una succinta esposizione della teoria degli equivalenti, ed una tavola in cui siano riuniti i corpi semplici dei quali è discorso nell'opera, i simboli che ad essi corrispondono, ed i numeri che ne fissano il valore.

Le sperienze già rimote di Wenzel e Richter, e le numerose analisi eseguite colla massima esattezza da Berzelius e da altri hanno dimostrato, che allorquando due corpi si combinano per costituire un composto ben definito e caratterizzato, essi conservano nel nuovo corpo un rapporto determinato in peso, od un altro qualunque, equivalente però all'indicato, e che si può ricondurre al medesimo per via di semplice proporzione geometrica. In qualunque circostanza l'idrogene si combini coll'ossigene per formare acqua, il peso del primo sta al peso del secondo come 1,25 al 10. Quando il nitrogene si combini all'idrogene per formare ammoniaca, la quantità in peso del primo, starà alla quantità in peso del secondo come 17,704 al 3,75. Quando lo zolfo si combini coll'ossigene in modo da costituire acido solforico, la quantità in peso del primo starà alla quantità in peso del secondo come 20,116 al 30. Questa legge che non soffre veruna eccezione, e si estende a tutte le combinazioni chimiche, chiamasi legge delle proporzioni definite.

I corpi capaci di combinarsi in varie proporzioni e costituire più composti, conservano in questi altresì dei rapporti determinati, e tali che la quantità in peso dell'uno dei componenti rimanendo costante, le quantità dell'altro sono multiple le une dalle altre. L'ossigene si combina in due proporzioni differenti coll'idrogene e forma in un caso l'acqua ordinaria, in un altro l'acqua ossigenata di Thénard. Nella prima 1,25 in peso di idrogene si combinano con 10 in peso di ossigene; nella seconda lo stesso peso di idrogene 1,25 si combina con 20 di ossigene. Il carbonio forma più composti coll'ossigene, dei quali i più conosciuti sono l'ossido carbonico, l'acido os-

salico e l'acido carbonico: nel primo 7,50 di carbonio si combinano con 40 di ossigene; nel secondo lo stesso peso di carbonio si combina con 45 di ossigene, e finalmente lo stesso peso di carbonio si combina nel terzo con 20 di ossigene. — 17,704 di nitrogene si combinano con 40-20-30-40-50 di ossigene e formano l'ossido nitroso, l'ossido nitrico, l'acido nitroso, l'acido iponitrico, e l'acido nitrico. Il platino forma due composti collo zolfo, nel primo 123,35 di metallo si combinano con 20,446 di zolfo, nel secondo lo stesso peso di metallo si combina con 40,232 di zolfo, e così dicasi degli altri corpi. Questa legge è generale e chiamasi legge delle proporzioni multiple, che colla prima, delle proporzioni definite, forma la base di tutta la scienza chimica. Ambedue sono frutto dell'esperienza, e derivano dallo studio analitico corroborato dall'impiego della bilancia.

I rapporti dei corpi semplici tra di loro essendo stabiliti (nè cercheremo per qual via giungessero i chimici a questo risultamento), se si prende per termine di paragone uno qualunque dei corpi semplici conosciuti, e gli si attribuisca un valore numerico esprimente una quantità in peso, resteranno puranche determinati i valori numerici che esprimono le quantità degli altri corpi che si combinano con esso, e ciò per via di semplici proporzioni geometriche. Si cangeranno i numeri, ma resteranno costanti i loro rapporti.

Per istabilire un termine di paragone si accordarono generalmente i chimici di scegliere l'ossigene, corpo con cui si combinano tutti gli altri finora conosciuti (1), e di esprimerne il valore per mezzo del numero 400. Diremo senza più, che ai numeri che esprimono le quantità in peso degli altri corpi,

(1) Prout in Inghilterra ha scelto l'idrogene. Sembra che il sig. Dumas voglia aderire all'idea del chimico inglese. Pensano amendue essere possibile, anzi probabile, che gli equivalenti dei corpi semplici siano multipli per un numero intiero dell'equivalente dell'idrogene.

le quali si combinano con 100 di ossigene, si diede il nome di equivalenti, come equivalente dell'ossigene si chiamò il n° 100 esprimente la sua quantità in peso presa per termine di paragone. Spiegheremo più sotto le ragioni di questa denominazione.

Qui però insorge una difficoltà: l'equivalente infatti di un corpo semplice sarebbe tosto determinato, quando esso non si combinasse che in un solo rapporto in peso coll'ossigene: ma quando un corpo (il che vale oramai per tutti) forma coll'ossigene più composti definiti, il chimico può rimanere incerto da quale di questi si debba dedurre il valore dell'equivalente. Così, per cagion d'esempio, nei composti di nitrogene e di ossigene, se la quantità di questo si fa eguale a 100, i suoi rapporti in peso col nitrogene saranno i seguenti:

	Ossigene	Nitrogene
Ossido nitroso	100	177,04
Ossido nitrico	100	88,52
Acido nitroso	100	59,01
Acido iponitrico	100	44,26
Acido nitrico	100	35,41

In tali casi si stabilì per norma generale, che per equivalente di un corpo si scelga quella quantità in peso del medesimo, che combinandosi con 100 di ossigene costituisce il grado inferiore di ossidazione di cui esso è capace. Così dei 5 numeri che esprimono le quantità di nitrogene che combinate con 100 di ossigene formano i suoi varii gradi di ossidazione, si scelse per suo equivalente il numero 177,04 corrispondente all'ossido nitroso.

Egli è però da dirsi, che per alcuni rari casi i chimici si allontanarono dalla indicata regola; così per esempio il mercurio si combina in due proporzioni coll'ossigene: nella prima (ossido mercurioso) 100 di ossigene si combinano con 2531,84 di metallo; nella seconda (ossido mercurico) 100 di ossigene si combinano con 1265,92 di mercurio. Giusta

la regola esposta l'equivalente del mercurio dovrebbe essere 2531,84: i chimici però ritengono per l'equivalente il secondo numero 1265,92 corrispondente all'ossido mercurico. Parimente, l'ossido argentario, in cui 100 di ossigene si combinano con 1351,61 di argento, e da cui si dedusse questo numero essere l'equivalente dell'argento, non è il grado inferiore di ossidazione di cui sia capace questo metallo, essendo che si conosce ora, dopo le ricerche di Wöhler, un ossido argentoso, nel quale 100 di ossigene sono uniti a 2703,22 d'argento. Così dicasi del piombo il cui equivalente fu dedotto dall'ossido piombico (litargirio), e perciò fu fissato essere eguale a 1294,50, mentre che v'ha un grado di ossidazione inferiore a questo, l'ossido piomboso, scoperto da Pelouze, in cui 100 di ossigene sono combinati con 2589,00 di piombo. Malgrado queste poche eccezioni sta la regola generale sovraesposta (1). Nella prima colonna della tavola che abbiamo posta alla pag. 386 trovansi registrati i corpi semplici, dei quali si fa parola nel corso dell'opera, e nella terza i numeri che ne rappresentano gli equivalenti.

Diremo ora, che equivalenti si chiamano questi numeri; perchè indicano le quantità dei varii corpi semplici, le quali a lor volta possono saturare l'affinità di una medesima quantità di ossigene, e quantunque varie per ciascun corpo, hanno per dir così la stessa importanza, lo stesso valore chimico. Dalla quale idea siamo naturalmente condotti a quest'altra, che le dette quantità si possono in circostanze opportune combinare successivamente con 100 di ossigene, e tener luogo l'una dell'altra: il che vien confermato dal fatto. Allorquando uno dei corpi sopraccennati sia combinato con 100 di ossi-

(1) Aggiungeremo alle cose dette, che per alcuni corpi i chimici fissarono equivalenti non provati dall'esperienza, ma suggeriti dall'analogia e da considerazioni scientifiche, dalle quali non faremo qui parola, perchè la loro esposizione ci trarrebbe troppo in lungo.

gene, se un altro corpo sopraggiunga e lo scacci intieramente dalla sua combinazione, la quantità di questo secondo corpo sarà rappresentata dal suo numero equivalente. L'acqua, per cagion d'esempio, è composta da 12,50 di idrogene, e 100 di ossigene: se, come avviene nella preparazione dell'idrogene, veniamo a discacciar questo elemento e sostituirvi lo zinco, la quantità di questo metallo che si sostituirà a 12,50 di idrogene sarà 403,23. Se invece dello zinco adopriamo il ferro, saranno 339,24 di questo metallo; e potremo ottenere lo stesso effetto con 489,92 di potassio, o 290,90 di sodio, ecc. Queste quantità diverse di diversi metalli faranno tutte lo stesso ufficio relativamente ai 100 di ossigene: sono in una parola equivalenti.

Un'altra legge non meno capitale di questa si è, che i numeri equivalenti dei corpi che abbiamo indicati, non esprimono soltanto quanto di ciascuno in peso si combini con 100 di ossigene, ma quanto di ciascuno si combini con un altro qualunque per costituire un composto chimico. Il che vale a dire, che quando essi corpi si combinano tra loro, il loro reciproco rapporto in peso sarà espresso da quello dei loro equivalenti; e che inoltre quando un corpo si combini con un altro in varie proporzioni, e costituisca più combinazioni, la quantità del secondo essendo il suo equivalente, le quantità del primo variano in modo che siano rappresentate dal suo equivalente o dai suoi multipli (1). Così 12,50 di idrogene si combinano con 100 di ossigene nell'acqua: 442,64 di

(1) Si può dire in generale che quando un corpo prende parte in un composto per più equivalenti, la sua quantità è l'equivalente moltiplicato per un numero intero e costituito da poche unità, e raramente da un numero frazionario. I rapporti in peso dei componenti di una combinazione sono generalmente tali, che l'uno essendo rappresentato da un equiv., l'altro è rappresentato da 1, o 2, o $2\frac{1}{2}$, o 3, o 4, o 5, o 7 equivalenti, raramente da un numero maggiore. I composti organici sono quelli nei quali la quantità in peso dei componenti sono rappresentate da maggior numero di equivalenti.

cloro si combinano con 400 di ossigene nell'ossido cloroso : se il cloro viene a combinarsi coll'idrogene, il loro rapporto in peso sarà come quello di 442,64:12,50. — 204,16 essendo l'equivalente dello zolfo, e 856,93 quello del bario, quando si combini il bario collo zolfo, il loro rapporto in peso sarà espresso dai due numeri 856,93 e 204,16. Lo stagno si combina con due proporzioni di zolfo : nel solfuro stannoso 735,29 di metallo si uniscono a 204,16 di zolfo; nel solfuro stannico lo stesso peso di stagno si unisce a 402,32 di zolfo: e così vadasi via discorrendo.

Due corpi combinandosi nel rapporto dei loro equivalenti danno origine ad un composto, il quale ha anch'esso un numero equivalente, che è la somma dei numeri corrispondenti ai due corpi semplici che si sono combinati; e quando avvenga che esso si combini con un terzo corpo semplice, o composto, il rapporto della sua quantità in peso a quella del corpo con cui si unisce sarà quello del suo equivalente all'equivalente del nuovo corpo, o ad un multiplo di esso; così per cagion d'esempio l'acido solforoso il cui equivalente è 404,16 (un equiv. di zolfo = 204,16, e 2 equiv. di ossigene = 200) passando ad un grado superiore di ossidazione, e costituendo l'acido solforico prende ancora un equiv. di ossigene = 100; (l'equivalente dell'acido solforico è = 504,16). Quando questo acido si combina colla potassa il cui equivalente è 589,92, il rapporto di questi due corpi si esprimerà da quello degli equivalenti (504,16:589,92). Quando l'acido nitrico, il cui equivalente è 677,04 si unisce alla soda, il cui equivalente è 390,90, il rapporto in peso dei due componenti del nitrato sodico sarà di 677,04:390,90. Parimente, quando un corpo composto si combina con un altro, esso pure composto, in più proporzioni, queste saranno sempre rappresentate dai loro equivalenti, in modo però che il peso dell'uno rimanendo costante (quello del suo equivalente), il peso dell'altro sarà il suo

equivalente od un multiplo di questo; così la potassa si combina in due proporzioni con l'acido solforico, e forma il solfato potassico neutro ed il bisolfato potassico: nel primo 589,92 di potassa (un equivalente) si combinano con 504,16 d'acido solforico (un equivalente); nel secondo 589,92 di potassa (un equivalente) si combinano con 1002,32 di acido solforico (due equivalenti). La parola equivalente è qui pure assai conveniente, poichè le basi diverse composte di egual numero di equivalenti di metallo e di ossigene, si possono, quando le affinità il permettono, sostituire nelle combinazioni cogli acidi, e gli acidi a lor volta possono sostituirsi nelle loro combinazioni colle basi. Quando cioè un equivalente di un acido sia saturato dall'equivalente di una base, un'altra che consti dello stesso numero di equivalenti di metallo e di ossigene, si può sostituire alla prima, nel rapporto dei numeri che ne fissano gli equivalenti: 504,16 di acido solforico, saturano compiutamente 439,21 di ossido ferroso; se col mezzo della potassa decomponiamo il sale ferroso e ne precipitiamo l'ossido, dovremo impiegare 589,92 di potassa, col cui mezzo avremo eliminato compiutamente il ferro, e saturato in pari tempo i 504,16 di acido solforico. Le due quantità 439,21 e 589,92 sono quantità diverse, ma equivalenti: — 589,92 di potassa saturano compiutamente 504,16 di acido solforico: se vogliamo isolare la potassa col mezzo della barita, la quale fa un sale insolubile con l'acido solforico, dovremo impiegare 936,93 di questa base, con che avremo precipitato intieramente l'acido solforico, ed isolata tutta la potassa: le due quantità 589,92 di potassa e 936,93 di barita sono gli equivalenti di queste basi. 589 di potassa sono saturate compiutamente da 677,04 di acido nitrico: se col nitrato potassico facciamo reagire l'acido solforico, troveremo che la quantità di quest'acido necessaria per decomporre intieramente il nitrato, sta alla quantità dell'acido nitrico come 504,16 al 677,04.

Crediamo che le cose dette basteranno per far comprendere quali siano le leggi fondamentali, delle proporzioni definite e multiple, che reggono la combinazione reciproca dei corpi, e qual significato si debba dare alla parola *equivalente*.

Abbiamo esposte queste leggi nella loro massima semplicità, ommettendo di discorrere di quei casi nei quali essa o viene modificata, o presentasi meno manifesta, perciocchè abbiamo creduto che ciò fosse oltre il nostro proposito, e ci avrebbe tratto in lunghe discussioni.

Egli è evidente che le combinazioni, le sostituzioni dei corpi, le decomposizioni reciproche dei composti operandosi tutte tra quantità definite (equivalenti semplici o composti), potranno esprimersi, e porre sott'occhio cogli stessi equivalenti. Però questa esposizione fatta con parole sarebbe troppo prolissa, e l'uso dei numeri che esprimono gli equivalenti avrebbe l'inconveniente di obbligare i chimici a ritenere a memoria tutti i numeri dei corpi semplici, ed ascendere da questi all'idea dei corpi che essi rappresentano. Per esprimere adunque gli equivalenti, i chimici scelsero l'uso delle lettere, indicando il nome di ciascun corpo colle iniziali dei loro nomi latini. Così la lettera C indica il carbonio, la lettera O l'ossigene, la lettera H l'idrogene, la lettera S lo zolfo, ecc. Però essendo che tra i corpi semplici molti se ne incontrano, i cui nomi incominciano per la stessa lettera, così per distinguerli aggiunsero alle lettere maiuscole iniziali altre minuscole, le quali determinano a qual corpo le prime appartengano: così il manganese ed il magnesio hanno la medesima iniziale; il primo si indica colle lettere Ma, il secondo colle lettere Mg, ecc. Nella seconda colonna della tavola posta alla pag. 386 sono registrate le lettere o simboli chimici che esprimono gli equivalenti dei corpi semplici dei quali è tenuto discorso nell'opera.

Questi segni indicando gli equivalenti dei corpi semplici, possono adoperarsi come quantità, quindi sottoporsi alle ope-

razioni di addizione, sottrazione, ecc. Egli è coi segni stessi, e con quelli che indicano le operazioni aritmetiche che si compongono le formole chimiche, nel costruire le quali si seguono regole fisse che noi verremo qui esponendo, avvertendo fin d'ora, che esse si allontanano grandemente dalle formole algebriche, e che per porle in uso non è d'uopo di avere cognizioni estese di calcolo.

1° I simboli isolati indicano gli equivalenti semplici. H indica un equivalente di idrogene; Hg, un equivalente di mercurio; Fe, un equivalente di ferro.

2° Un simbolo di un equivalente, affetto da un esponente, indica l'equivalente stesso preso tante volte quante sono le unità dell'esponente; O^2 indica due equivalenti di ossigene; Fe^3 indica tre equivalenti di ferro; S^5 indica 5 equivalenti di zolfo.

3° Due simboli posti l'uno accanto all'altro senza più, indicano un composto binario, formato da due equivalenti semplici. HO indica un composto di un equivalente d'idrogene ed un equivalente di ossigene. HCl indica un composto di un equivalente d'idrogene e di un equivalente di cloro, ecc. Se uno dei due od amendue gli equivalenti semplici sono affetti da un esponente, è segno che trattasi di un composto, in cui uno, od ambidue i componenti concorrono per un numero di equivalenti indicato dall'esponente. Hg^2O indica un composto di 2 equivalenti di mercurio ed un equivalente di ossigene. NO^5 indica un composto di un equivalente di nitrogene e 5 equivalenti di ossigene. Mn^2O^3 indica un composto di due equivalenti di manganese e tre equivalenti di ossigene. Le regole indicate si applicano ai composti di tre, quattro o più corpi semplici: così C^2NO indica un composto di 2 equivalenti di carbonio, un equivalente di nitrogene, ed un equivalente di ossigene, ecc.

4° Quando due o più equivalenti si combinano per costituire un nuovo corpo, si pone una virgola (,) tra i due sim-

boli che esprimono i componenti. Così KO , SO^3 indica un composto di un equivalente di potassa, e di un equivalente di acido solforico. PO^5 , NaO , NH^4O , HO indica un composto di un equivalente di acido fosforico, un equivalente di soda, un equivalente di ossido di ammonio, ed un equivalente d'acqua.

5° Quando in un composto v'ha due o più equivalenti di un composto di più equivalenti semplici, al simbolo che esprime la composizione di questo si appone un coefficiente (una cifra a sinistra). Così $3PbO$, NO^5 indica un composto di 3 equivalenti di ossido piombico, ed un equivalente di acido nitrico. Al^2O^3 , $3SO^3$ indica un composto di un equivalente di ossido alluminico, e 3 equivalenti di acido solforico. PO^5 , $2BaO$, HO indica un equivalente di acido fosforico, 2 equivalenti di barita, ed un equivalente di acqua. $3PO^5$, $2Fe^2O^3 + 3HO$ indica la combinazione di 3 equivalenti di acido fosforico, 2 equivalenti di ossido ferrico e 3 equivalenti d'acqua.

6° Se due o più equivalenti (composti già di più equivalenti binari), si combinano tra di loro, si uniscono essi col segno più (+). CuO , $CO^2 + CuO$, HO indica un equivalente di carbonato ramico, combinato ad un equivalente di idrato di ossido ramico. KO , $SO^3 + Al^2O^3$, $3SO^3 + 24HO$ indica un equivalente di solfato potassico, combinato ad un equivalente di solfato alluminico, ed a 24 equivalenti d'acqua.

7° Il segno (+) si adopera per indicare altresì la reazione di più corpi semplici o composti. Così $Zn + HO + SO^3$ indica la reazione di un equivalente di zinco, un equivalente d'acido solforico, ed un equivalente d'acqua.

8° Quando in una formola è d'uopo esprimere che un composto di più equivalenti binari concorre per due o più equivalenti è d'uopo inchiudere il suo simbolo composto tra due parentesi, e porvi a sinistra un coefficiente, che indichi il numero dei suoi equivalenti. Così $3(MgO, CO^2) + MgO, HO$

indica 3 equivalenti di carbonato magnesico, combinati con un equivalente di idrato magnesico.

9° Quando due formole, qualunque esse siano, composte degli stessi simboli semplici, ed in egual numero, ma accozzati in varia maniera hanno sotto diversa forma lo stesso valore, si uniscono col segno dell'eguaglianza. Così $\text{BaO}, \text{C}^2\text{O}^3 = \text{BaO}, \text{CO}^2 + \text{CO}$ indica che un equivalente di ossalato baritico è uguale ad un equivalente di carbonato baritico, più un equivalente di ossido carbonico.

Il segno dell'eguaglianza serve pure ad indicare la reazione di più corpi, ed i suoi prodotti. Così $\text{Zn} + \text{HO} + \text{SO}^3 = \text{ZnO}, \text{SO}^3 + \text{H}$ indica che reagendo insieme un equivalente di acido solforico, un equivalente d'acqua, ed un equivalente di zinco, si produce un equivalente di solfato zincico, ed un equivalente di idrogeno.

Le formole dei composti organici sono soggette alle stesse leggi. Aggiungeremo soltanto che i nomi degli acidi organici si indicano colle loro iniziali, alle quali si sovrappone un tratto orizzontale. $\overline{\text{T}}, \overline{\text{C}}, \overline{\text{R}}$, ecc. indicano gli acidi tartarico, citrico, racemico.

Quanto abbiamo esposto in riguardo agli equivalenti, è tutto positivo, e frutto dell'esperienza, e perciò non è soggetto alle mutazioni alle quali soggiacciono le opinioni: se qualche cambiamento avverrà col progresso del tempo, sarà frutto non di un'ipotesi, ma di qualche scoperta o determinazione più esatta, il che debbe aspettarsi dal perfezionamento dei mezzi analitici. Così gli equivalenti del carbonio e dell'idrogeno, quali gli abbiamo registrati nella tabella, sono frutto delle ricerche fatte in questi ultimi anni dal sig. Dumas, e differenti da quelli che erano ammessi prima di lui.

I chimici però non si ristettero al semplice fatto; essi vollero progredire più oltre, e da ciò che cade sotto i sensi far passo alla costituzione molecolare dei corpi, ed al modo con

cui si operano le reazioni chimiche. Di qui nacque la teoria atomica, di cui esporremo qui le basi all'unico fine di far comprendere al lettore qual differenza passi tra le formole equivalenti e le formole atomiche, e metterlo in grado di paragonarle all'uopo.

La teoria atomica suppone che la materia non sia divisibile all'infinito: che alla divisibilità siavi un limite, non ancora trovato sperimentalmente, ma esistente tuttavia, al quale le particelle abbiano raggiunto il grado massimo di tenuità di cui esse sono capaci.

Egli è tra le particelle ultime dei corpi, limite della loro divisibilità, che hanno luogo le reazioni chimiche: esse chiamansi *atomi chimici*. Dall'unione di due o più atomi semplici nascono atomi composti, capaci a lor volta di contrarre nuove combinazioni.

Quando i corpi semplici sono allo stato aeriforme, essi contengono tutti sotto lo stesso volume un egual numero di atomi; ciò si argomenta dalla identità di alcune proprietà fisiche dei corpi gassosi, le quali paiono dipendere immediatamente dallo stato di aggregazione delle loro molecole.

Quando due corpi gassosi si combinano in modo che la loro saturazione essendo reciproca e perfetta, le loro quantità siano rappresentate da volumi eguali, egli è da credersi che a ciascun atomo dell'uno si congiunga un atomo dell'altro, in modo da risaltarne atomi composti. Quando poi un volume di un gaz si combina con due o più volumi di un altro, ciascun atomo del primo si unisce a 2 o più atomi del secondo. Così un litro di ossigene combinasi con 2 litri di idrogene per formare acqua, se è vero che volumi eguali di gaz differenti contengano tuttavia egual numero di atomi, sarà chiaro che in questa combinazione ciascun atomo di ossigene si è combinato con due atomi di idrogene. Un litro di ossigene si combina con due litri di nitrogene per formare l'os-

sido nitroso; ogni atomo di ossigene si combina per ciò con due atomi di nitrogene, ecc.

Queste considerazioni non sono le sole che abbiano servito di base alla teoria atomica: molti corpi infatti non sono capaci di prendere lo stato gazo; altri prendendo questo stato sembrano acquistare condizioni molecolari affatto eccezionali, ecc. Quindi per istabilire in qual rapporto di atomi si combinino i corpi, fu d'uopo ricorrere ad altri principii, i quali sebbene appoggiati sui fatti, suppongono tuttavia un'interpretazione di questi, e sono perciò in parte congetturali. Delle quali considerazioni non faremo parola, rimandando il lettore su questi particolari alle opere seguenti: Thénard, *Essai de philosophie chimique*. — Liebig, *Introduction à l'étude de la chimie*. — Dumas, *Leçons de philosophie chimique*.

Qualunque siano d'altronde le basi teoriche, dalle quali presero le mosse i chimici nello stabilire in qual rapporto numerico si uniscano gli atomi nelle combinazioni, egli è chiaro che volumi uguali di due gaz differenti avendo pesi differenti, il numero degli atomi in volumi eguali essendo lo stesso, gli atomi avranno pesi essi pure differenti, e che questi conserveranno il rapporto che è tra i pesi dei volumi dei gaz medesimi: così se si combini l'ossigene con l'idrogene si troverà che un volume del primo che pesi 50 gr. si unisce a 2 volumi del secondo i quali complessivamente pesano 6,25 gr. e ciascuno 3,125; egli è perciò da conchiudersi che il peso dell'atomo di ossigene sta al peso dell'atomo di idrogene come 50:3,125. — Così dicasi di tutti gli altri corpi, ottenuti o supposti allo stato di fluido elastico. Se ora, come fu fatto per gli equivalenti, dopo aver determinati i rapporti nei quali si combinano gli atomi dei corpi, diamo all'atomo dell'ossigene un valore fisso = 100, il valore degli atomi degli altri corpi semplici si troverà così fissato a sua volta, e si avrà così una serie di numeri esprimenti il peso di tutti gli atomi semplici. La serie

di questi numeri trovasi nella quinta colonna della tavola posta alla pag. 386.

Nel paragonare i corpi semplici tra loro e nello studiarne i rapporti si scorge facilmente, che gli equivalenti non sono sempre rappresentati da un atomo, ma spesso da due, altra volta da maggior numero. Di qui nasce, che il valore degli atomi non è sempre quello degli equivalenti. Così, per cagion d'esempio, un equivalente di idrogene essendo rappresentato da 12,50, e questo peso corrispondendo a due volumi dei quali ciascuno pesa 6,25, egli è chiaro che l'atomo dell'idrogene ha un valore che è la metà del valore del suo equivalente. Lo stesso dicasi del nitrogene, del cloro, del fluorio, ecc. dei quali gli atomi hanno un peso che è quello dell'equivalente diviso per due.

Volendo pertanto esprimere con simboli la composizione dei corpi in atomi, servono ancora i chimici delle lettere e dei segni, come fu detto più sopra; ma per tutti quei corpi il cui equivalente corrisponde a due o più atomi, trovansi astretti ad apporre alle lettere iniziali un esponente, il quale indichi il numero degli atomi stessi. Così invece di H, per l'equivalente dell'idrogene scrivono H^2 , pel cloro, pel bromo, pel iodio, e pel fluorio scrivono I^2 , Br^2 , Cl^2 , Fl^2 ; ben inteso che la lettera senza esponente avrebbe il valore d'un atomo solo, ossia dell'equivalente diviso pel numero che indica quanti atomi sono contenuti in un equivalente.

Corpi semplici	Equivalenti	Atomi	Nº degli atomi in un equiv.
Ossigene	O = 100	O = 100	1
Alluminio	Al = 171,17	Al = 171,17	1
Antimonio (1).	Sb = 1612,90	Sb = 806,45	2
Argento	Ag = 1351,61	Ag = 1351,61	1
Arsenico	As = 940,08	As = 470,04	2
Bario	Ba = 856,93	Ba = 856,93	1
Bismuto	Bi = 886,92	Bi = 886,92	1
Boro	Bo = 272,41	Bo = 68,10	4
Bromo	Br = 978,50	Br = 489,15	2
Cadmio	Cd = 696,77	Cd = 696,77	1
Calcio	Ca = 256,02	Ca = 256,02	1
Carbonio	C = 75,00	C = 37,50	2
Cloro	Cl = 442,64	Cl = 221,32	2
Cobalto	Co = 568,99	Co = 568,99	1
Cromo	Cr = 551,82	Cr = 551,82	1
Ferro	Fe = 559,21	Fe = 559,21	1
Fluorio	Fl = 253,80	Fl = 116,90	2
Fosforo (2).	P = 392,32	P = 196,16	2
Idrogene (3).	H = 12,50	H = 6,25	2
Iodio	I = 1579,50	I = 789,85	2
Magnesio	Mg = 158,35	Mg = 158,35	1
Manganese	Mn = 545,90	Mn = 545,90	1
Mercurio (4).	Hg = 1265,92	Hg = 1265,92	1
Nickel	Ni = 569,67	Ni = 569,67	1
Nitrogene	N = 177,04	N = 88,52	2
Oro (5).	Au = 2486,02	Au = 1243,01	2
Piombo	Pb = 1294,50	Pb = 1294,50	1
Platino	Pt = 1253,50	Pt = 1253,50	1
Potassio (6).	K = 489,92	K = 489,92	1
Rame (7).	Cu = 395,70	Cu = 395,70	1
Silicio	Si = 92,43	Si = 92,43	1
Sodio (8).	Na = 290,90	Na = 290,90	1
Stagno	St = 755,29	St = 755,29	1
Stronzio	Sr = 547,29	Sr = 547,29	1
Zinco	Zn = 405,25	Zn = 405,25	1
Zolfo (9).	S = 201,16	S = 201,16	1

(1) Stibium.

(4) Hydrargyrum.

(7) Cuprum.

(2) Phosphorus.

(5) Aurum.

(8) Natrium.

(3) Hydrogenium.

(6) Kalium.

(9) Sulfur.

La tavola che abbiamo messa sott'occhio servirà a tradurre in formole di equivalenti le formole atomiche, e reciprocamente queste in quelle. Così per cagion d'esempio la formola dell'acido carbonico che in equivalenti è CO^2 , sarà in atomi C^2O^2 ; la formola dell'acido idroclorico che in equivalenti è HCl , in atomi sarà H^2Cl^2 ; quella dell'acido nitrico che è in equivalenti NO^5 , in atomi sarà N^2O^5 , e così di seguito.



TAVOLA DELLE MATERIE

Gli Editori	Pag.	V
Agli allievi delle scuole di chimica della R. Università di Torino, il Traduttore	»	VII
Prefazione del D. G. Liebig	»	XVII
Prefazione dell'autore alla 3 ^a edizione	»	XIX

PARTE PRIMA

PROPEDEUTICA DELL'ANALISI CHIMICA QUALITATIVA

Definizione dell'analisi chimica qualitativa. — Quali ne siano lo scopo, le utilità, il soggetto. Condizioni necessarie per farne uno studio profittevole	»	5
---	---	---

SEZIONE PRIMA.

Operazioni chimiche. § 1	»	7
1° La dissoluzione. § 2	»	8
2° La cristallizzazione. § 3	»	10
3° La precipitazione. § 4	»	12
4° La filtrazione. § 5	»	14
5° La decantazione. § 6	»	15
6° L'evaporazione. § 7	»	16
7° La distillazione. § 8	»	17
8° La calcinazione. § 9	»	18
9° La sublimazione. § 10	»	19
10° La fusione. § 11	»	id.
11° La deflagrazione. § 12	»	21
12° Impiego del cannello ferruminatorio. § 13	»	id.

APPENDICE ALLA SEZIONE PRIMA.

Apparati ed istrumenti. § 14	»	25
--	---	----

SEZIONE SECONDA.

Reagenti, § 15	Pag.	28
----------------	------	----

A. REAGENTI PER VIA UMIDA.

1° REAGENTI GENERALI.

a. Dissolventi semplici.

1° Acqua. § 16	»	51
2° Alcool. § 17	»	52
3° Etere. § 18	»	53

b. Dissolventi chimici.

1° Acido idroclorico. § 19.	»	id.
2° Acido nitrico. § 20.	»	54
3° Acido idrocloro-nitrico. § 21.	»	55
4° Acido acetico. § 22.	»	56
5° Cloruro ammonico. § 23	»	57

c. Reagenti che servono a distinguere od a caratterizzare i gruppi dei corpi.

1° Carte reagenti. § 24	»	58
2° Acido solforico. § 25	»	41
3° Solfido idrico. § 26.	»	42
4° Idrosolfato di solfuro ammonico. § 27.	»	44
5° Solfuro potassico. § 28	»	45
6° Potassa. § 29	»	id.
7° Carbonato potassico. § 30.	»	47
8° Ammoniaca. § 31	»	48
9° Carbonato ammonico. § 32	»	50
10° Cloruro baritico. § 33	»	51
11° Nitrato baritico. § 34	»	52
12° Cloruro calcico. § 35	»	id.
13° Nitrato argentario. § 36	»	55
14° Cloruro ferrico. § 37	»	54

2° REAGENTI PARTICOLARI PER VIA UMIDA.

a. Reagenti delle basi.

1° Solfato potassico. § 38.	»	55
2° Fosfato sodico. § 39	»	56
3° Antimoniato potassico. § 40	»	57
4° Cromato potassico neutro. § 41	»	58
5° Cianuro potassico. § 42	»	id.
6° Cianuro ferroso-potassico. § 43	»	59

7°	Cianuro ferrico-potassico. § 44	Pag.	60
8°	Acido idrofluosilicico. § 45	»	id.
9°	Acido ossalico. § 46	»	62
10°	Ossalato ammonico. § 47	»	id.
11°	Acido tartarico. § 48	»	63
12°	Bitartrato potassico. § 49	»	id.
13°	Acetato baritico. § 50	»	64
14°	Barita caustica. § 51	»	id.
15°	Cloruro stannoso. § 52	»	65
16°	Cloruro aurico. § 53	»	66
17°	Cloruro platinico. § 54	»	67
18°	Zinco. § 55	»	id.
19°	Ferro. § 56	»	68
20°	Rame. § 57	»	id.
b. Reagenti degli acidi.			
1°	Acetato potassico. § 58	»	id.
2°	Calce caustica. § 60	»	69
3°	Solfato calcico. § 61	»	70
4°	Cloruro magnesico. § 62	»	id.
5°	Solfato ferroso. § 63	»	71
6°	Dissoluzione di ossido ferroso e di ossido ferrico. § 64	»	id.
7°	Ossido piombico. § 65	»	72
8°	Acetato piombico neutro. § 66	»	id.
9°	Acetato piombico basico. § 67	»	id.
10°	Itrato di ossido bismutico. § 68	»	73
11°	Solfato ramico. § 69	»	74
12°	Nitrato mercurioso. § 70	»	75
13°	Ossido mercurico. § 71	»	id.
14°	Cloruro mercurico. § 72	»	76
15°	Nitrato argentario ammoniacale. § 73	»	id.
16°	Acido solforoso. § 74	»	id.
17°	Cloro. § 75	»	77
18°	Dissoluzione d'indaco. § 76	»	78
19°	Colla d'amido. § 77	»	id.

B. REAGENTI PER VIA SECCA.

1° FONDENTI E MEZZI DI DECOMPOSIZIONE.

1°	Misto di carbonato sodico e carbonato potassico. § 78	79
2°	Itrato baritico. § 79	80
3°	Nitrato potassico. § 80	id.

2° REAGENTI AL CANNELLO.

1° Carbone. § 81	Pag.	81
2° Carbonato sodico. § 82	»	82
3° Cianuro potassico. § 83	»	84
4° Biborato sodico. § 84	»	85
5° Fosfato sodico-ammonico. § 85	»	86
6° Nitrato cobaltico. § 86.	»	87

SEZIONE TERZA.

Modo di comportarsi dei corpi coi reagenti. § 87	»	88
--	---	----

A. REAZIONI DEGLI OSSIDI METALLICI.

1° GRUPPO. § 88.	»	90
a. Potassa	»	<i>id.</i>
b. Soda	»	92
c. Ammoniaca	»	93
2° GRUPPO. § 89	»	96
a. Barita.	»	<i>id.</i>
b. Stronziana	»	98
c. Calce	»	99
d. Magnesia	»	100
3° GRUPPO. § 90.	»	104
a. Allumina	»	<i>id.</i>
b. Ossido cromatico	»	105
4° GRUPPO. § 91.	»	108
a. Ossido zincico	»	<i>id.</i>
b. Ossido manganoso	»	110
c. Ossido niccolico	»	111
d. Ossido cobaltico.	»	113
e. Ossido ferroso	»	114
f. Ossido ferrico	»	116
5° GRUPPO. § 92.	»	121
I. SEZIONE. § 93.	»	<i>id.</i>
a. Ossido argenteo.	»	<i>id.</i>
b. Ossido mercurioso	»	123
c. Ossido piombico.	»	124
II. SEZIONE. § 94	»	127
a. Ossido mercurico	»	<i>id.</i>
b. Ossido ramico	»	129
c. Ossido bismutico	»	132
d. Ossido cadmico	»	134

6° GRUPPO. § 95	Pag.	136
I. SEZIONE. § 96.	»	137
a. Ossido aurico	»	<i>id.</i>
b. Ossido platinico.	»	158
II. SEZIONE. § 97.	»	140
a. Ossido antimonico	»	<i>id.</i>
b. Ossido stannoso	»	144
c. Ossido stannico	»	146
d. Acido arsenioso	»	147
e. Acido arsenico	»	160
B. REAZIONI DEGLI ACIDI. § 98	»	165
I. Acidi inorganici.		
1° GRUPPO.	»	166
I. SEZIONE. § 99	»	167
a. Acido arsenioso ed acido arsenico	»	<i>id.</i>
b. Acido cromatico	»	<i>id.</i>
II. SEZIONE. § 100	»	170
Acido solforico	»	<i>id.</i>
III. SEZIONE. § 101	»	172
a. Acido fosforico	»	<i>id.</i>
b. Acido borico	»	176
c. Acido ossalico	»	177
d. Acido idrofluorico	»	178
IV. SEZIONE. § 102	»	182
a. Acido carbonico	»	<i>id.</i>
b. Acido silicico	»	184
2° GRUPPO. § 103	»	186
a. Acido idroclorico	»	<i>id.</i>
b. Acido idrobromico	»	187
c. Acido idriodico	»	189
d. Acido idrocianico	»	192
e. Acido idrosolforico	»	195
3° GRUPPO. § 104	»	198
a. Acido nitrico	»	<i>id.</i>
b. Acido clorico	»	199
II. Acidi organici.		
1° GRUPPO. § 105	»	202
a. Acido ossalico	»	<i>id.</i>
b. Acido tartarico	»	<i>id.</i>
c. Acido racemico	»	204

d. Acido citrico	Pag.	205
e. Acido malico	»	207
2° GRUPPO. § 106	»	210
a. Acido succinico	»	id.
b. Acido benzoico	»	211
3° GRUPPO. § 107	»	215
a. Acido acetico	»	id.
b. Acido formico	»	215

PARTE SECONDA

MODO SISTEMATICO

DI PROCEDERE NELL'ANALISI QUALITATIVA

<i>Generalità sul modo di procedere nell'analisi qualitativa, e sopra il piano della presente seconda parte . . . »</i>	221
---	-----

SEZIONE PRIMA.

MODO DI PROCEDERE NELL'ANALISI

I. Saggio esplorativo. § 108	225
A. La sostanza da analizzarsi è solida	226
I. Essa non è nè un metallo puro nè una lega	id.
II. La sostanza da esplorarsi è un metallo od una lega »	230
B. La sostanza da analizzarsi è un liquido	232
II. Dissoluzione dei corpi: distinzione dei medesimi in consequenza del loro modo di comportarsi con al- cuni dissolventi. § 109	234
A. La sostanza non è nè un metallo nè una lega »	id.
B. La sostanza da analizzarsi è un metallo od una lega	258
III. Analisi propriamente detta.	
<i>Combinazioni nelle quali si suppone solo una base ed un acido, od un metallo ed un metalloide.</i>	
A. Sostanze solubili nell'acqua.	
Ricerca della base. § 110	240
Ricerca dell'acido.	
I. Acidi inorganici. § 111	250
II. Acidi organici. § 112	255

B. Sostanze insolubili o poco solubili nell'acqua; solubili nell'acido idroclorico o nitrico, ovvero nell'acqua regia.

Ricerca della base. § 113 Pag. 256

Ricerca dell'acido.

I. Acidi inorganici. § 114 » 259

II. Acidi organici. § 115. » 262

C. La sostanza è insolubile o poco solubile nell'acqua, nell'acido idroclorico o nitrico e nell'acqua regia.

Ricerca della base e dell'acido. § 116 » id.

Combinazioni nelle quali si suppongono ad un tempo tutte le basi e tutti gli acidi, tutti i metalli e tutti i metalloidi che più frequentemente si incontrano.

A. La sostanza è solubile od insolubile nell'acqua, ma solubile nell'acido idroclorico e nell'acido nitrico.

Ricerca delle basi. § 117 265

I. La sostanza è disciolta semplicemente nell'acqua » id.

II. La sostanza è disciolta nell'acido idroclorico. » 270

III. La sostanza è disciolta nell'acido nitrico . » id.

Precipitazione mediante il solfido idrico. § 118. . . » 271

Trattamento dei solfuri metallici col solfuro ammonico » 275

Ricerca degli ossidi del 6° gruppo: arsenico, stagno, antimonio, oro, platino. § 119 275

Trattamento con acido nitrico dei solfuri insolubili nel solfuro ammonico. § 120 281

Ricerca degli ossidi del 5° gruppo: piombo, bismuto, rame, cadmio, ossido mercurico » id.

Precipitazione col mezzo del solfuro ammonico . . » 284

Ricerca degli ossidi del 3° e 4° gruppo: allumina, ossido cromatico, ferro, manganese, zinco, cobalto, nichel: fosfati ed ossalati delle terre alcaline. § 121. . » id.

Precipitazione col mezzo del carbonato ammonico . » 295

Ricerca degli ossidi del 2° gruppo: barita, stronziana, calce. § 122 » id.

Magnesia. § 125 » 298

Ricerca degli ossidi del 1° gruppo. § 124 . . . » 299

Ammoniaca. § 125. » 500

Ricerca degli acidi » 501

A. 1° Sostanze solubili nell'acqua.	
I. La sostanza non contiene acidi organici. § 126 Pag.	501
II. La sostanza contiene acidi organici. § 127. . . »	506
A. 2° Sostanze insolubili nell'acqua, solubili nell'acido idroclorico o nell'acido nitrico.	
I. La sostanza non contiene acidi organici. § 128. »	511
II. La sostanza contiene acidi organici. § 129. . . »	515
B. Sostanze insolubili o poco solubili nell'acqua e nell'acido idroclorico.	
Ricerca delle basi, degli acidi e dei metalloidi. § 150 »	514
Procedimento particolare per decomporre i cianuri ed i ferrocianuri, ecc. insolubili nell'acqua. § 151 . . . »	522
Regole generali per riconoscere i corpi inorganici quando si trovano misti a sostanze organiche, le quali per colore o consistenza od altra proprietà ostano all'impiego dei reagenti, o mascherano i fenomeni che essi producono. § 132 »	525
IV. Ricerca confermativa. § 153 »	527

SEZIONE SECONDA.

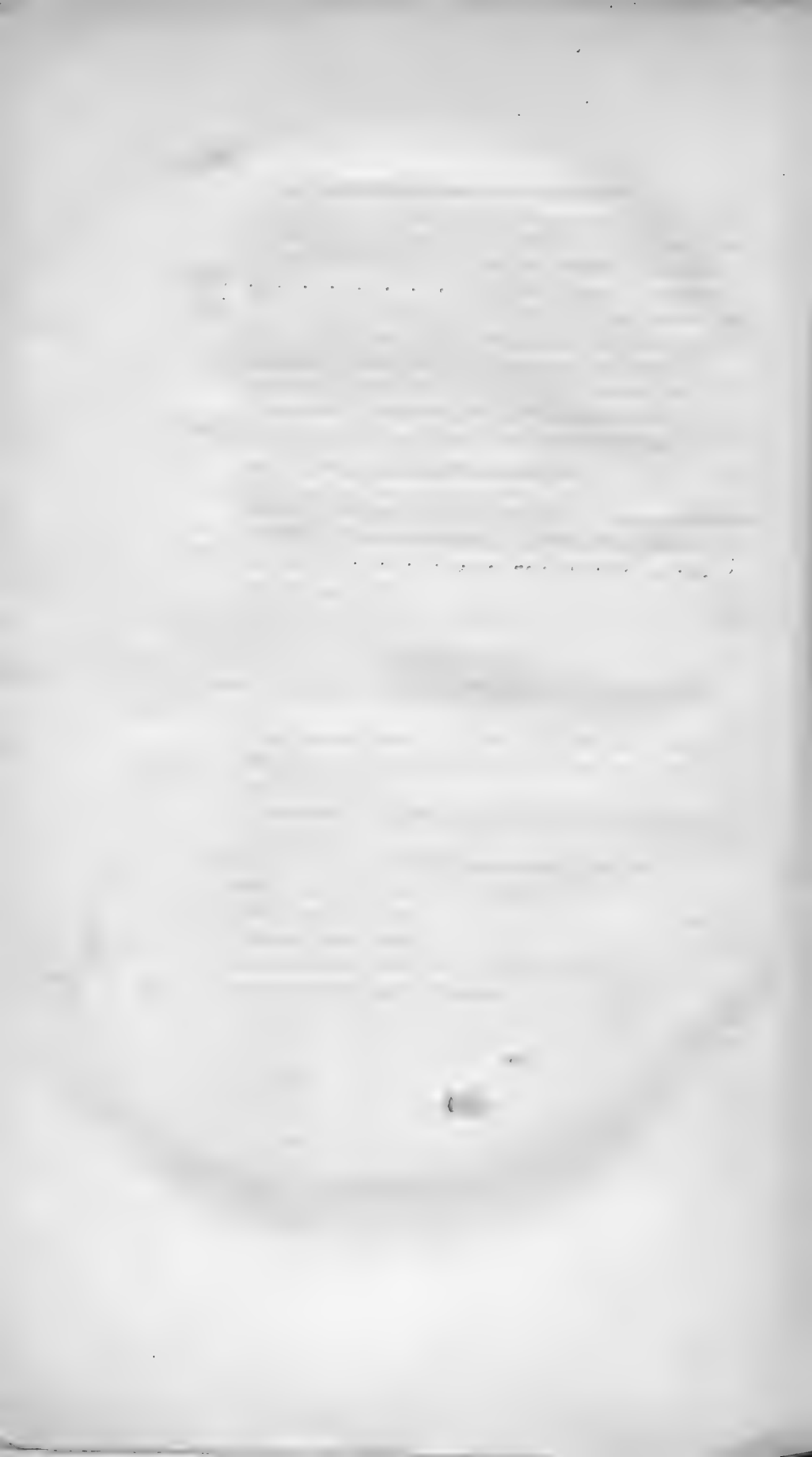
Dichiarazione del procedimento pratico per l'analisi qualitativa »	528
I. Osservazioni intorno al saggio esplorativo; al § 108	id.
II. Osservazioni intorno alla dissoluzione dei corpi, ecc.; al § 109 »	529
III. Osservazioni all'analisi propriamente detta; dal § 110 al § 132 »	552
A. Sguardo generale sul modo sistematico di procedere nell'analisi, e dichiarazione del medesimo »	id.
A. Ricerca delle basi »	id.
B. Ricerca degli acidi. »	558
B. Osservazioni particolari ed addizioni a ciò che fu detto intorno all'andamento dell'analisi.	
al § 117. »	545
al § 118. »	545
al § 119. »	548
al § 120. »	550
al § 121. »	552
al § 150. »	555
al § 151. »	557

APPENDICE ALLA PARTE SECONDA.

I. Piano di una distribuzione conveniente delle sostanze sulle quali debbono instituirsi le ricerche pratiche per apprendere l'analisi qualitativa	Pag. 560
II. Modo di esporre i risultati di un'analisi	» 564
Quadro sinottico delle forme e delle combinazioni sotto le quali più frequentemente si presentano i corpi dei quali abbiamo fatto discorso in quest'opera, disposte secondo le classi alle quali appartengono per la loro solubilità nell'acqua, nell'acido idroclorico o nell'acido nitrico	566

ADDIZIONE DEL TRADUTTORE.

Esposizione succinta della teoria degli equivalenti e del modo di esprimere con formole la composizione e le reazioni dei corpi	» 371
---	-------



<i>Pag.</i>	<i>Lin.</i>	ERRATA	CORRICE
6	10 (nota)	1842	1843
17	7 id.	1842	1843
43	1	§ 29.	§ 26.
101	26	(3(MgO, CO ₅	(3(MgO, CO ₂
138	5 (nota)	AuO ³ , 2(AzH ³)	(AuO ³ , 2(NH ³)

Le note coi numeri 12, 16, 19, 20, 34, 37, 39, 41 sono del Traduttore
quantunque non segnate colla lettera T.

1. 1000 (only)
 2. 1000 (only)
 3. 1000 (only)
 4. 1000 (only)
 5. 1000 (only)
 6. 1000 (only)
 7. 1000 (only)
 8. 1000 (only)
 9. 1000 (only)
 10. 1000 (only)
 11. 1000 (only)
 12. 1000 (only)
 13. 1000 (only)
 14. 1000 (only)
 15. 1000 (only)
 16. 1000 (only)
 17. 1000 (only)
 18. 1000 (only)
 19. 1000 (only)
 20. 1000 (only)
 21. 1000 (only)
 22. 1000 (only)
 23. 1000 (only)
 24. 1000 (only)
 25. 1000 (only)
 26. 1000 (only)
 27. 1000 (only)
 28. 1000 (only)
 29. 1000 (only)
 30. 1000 (only)
 31. 1000 (only)
 32. 1000 (only)
 33. 1000 (only)
 34. 1000 (only)
 35. 1000 (only)
 36. 1000 (only)
 37. 1000 (only)
 38. 1000 (only)
 39. 1000 (only)
 40. 1000 (only)
 41. 1000 (only)
 42. 1000 (only)
 43. 1000 (only)
 44. 1000 (only)
 45. 1000 (only)
 46. 1000 (only)
 47. 1000 (only)
 48. 1000 (only)
 49. 1000 (only)
 50. 1000 (only)
 51. 1000 (only)
 52. 1000 (only)
 53. 1000 (only)
 54. 1000 (only)
 55. 1000 (only)
 56. 1000 (only)
 57. 1000 (only)
 58. 1000 (only)
 59. 1000 (only)
 60. 1000 (only)
 61. 1000 (only)
 62. 1000 (only)
 63. 1000 (only)
 64. 1000 (only)
 65. 1000 (only)
 66. 1000 (only)
 67. 1000 (only)
 68. 1000 (only)
 69. 1000 (only)
 70. 1000 (only)
 71. 1000 (only)
 72. 1000 (only)
 73. 1000 (only)
 74. 1000 (only)
 75. 1000 (only)
 76. 1000 (only)
 77. 1000 (only)
 78. 1000 (only)
 79. 1000 (only)
 80. 1000 (only)
 81. 1000 (only)
 82. 1000 (only)
 83. 1000 (only)
 84. 1000 (only)
 85. 1000 (only)
 86. 1000 (only)
 87. 1000 (only)
 88. 1000 (only)
 89. 1000 (only)
 90. 1000 (only)
 91. 1000 (only)
 92. 1000 (only)
 93. 1000 (only)
 94. 1000 (only)
 95. 1000 (only)
 96. 1000 (only)
 97. 1000 (only)
 98. 1000 (only)
 99. 1000 (only)
 100. 1000 (only)

